UNIVERSITE DE NANCY - ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
1919-1920 2e Série N° 58

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
DOSAGE DES SUCRES RÉDUCTEURS
PAR LES
liqueurs cupro-alcalines-ferrocyanurées
MODIFICATION DU PROCÉDÉ CAUSSE-BONNANS
et application à l'urine et aux laits

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 26 Mars 1920, à 4 heures du soir, à l'Ecole supérieure de Pharmacie

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

PAR
M. PAUL MAILLARD
Pharmacien de 1re classe
NÉ A AUCHY-LES-HESDIN (PAS-DE-CALAIS), LE 26 AVRIL 1886

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :
MM. FAVREL . . . . . *Président.*
GRÉLOT . . . . . *Juges.*
DOURIS . . . . . *Juges.*

NANCY
IMPRIMERIE LORRAINE, RIGOT & Cie
—
1920

UNIVERSITÉ DE NANCY - ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
1919-1920 2e Série N° 58

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
DOSAGE DES SUCRES RÉDUCTEURS
PAR LES
liqueurs cupro-alcalines-ferrocyanurées
MODIFICATION DU PROCÉDÉ CAUSSE-BONNANS
et application à l'urine et aux laits

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 26 Mars 1920, à 4 heures du soir, à l'École supérieure de Pharmacie

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PAR

M. PAUL MAILLARD
Pharmacien de 1re classe
NÉ A AUCHY-LES-HESDIN (PAS-DE-CALAIS), LE 26 AVRIL 1886

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

MM. FAVREL . . . . . *Président.*
GRÉLOT . . . . . *Juges.*
DOURIS . . . . . *Juges.*

NANCY
IMPRIMERIE LORRAINE, RIGOT & Cie
1920

A Monsieur le Professeur BRUNTZ,

Directeur de l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy

A Messieurs les Professeurs FAVREL, GRÉLOT et DOURIS,

de l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy

Hommage de sincère gratitude et de profond respect.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DU

DOSAGE DES SUCRES RÉDUCTEURS

PAR LES

liqueurs cupro-alcalines ferrocyanurées

MODIFICATION DU PROCÉDÉ CAUSSE-BONNANS

et application à l'urine et aux laits

AVANT-PROPOS

En 1909, lorsque je quittai la Faculté libre de Médecine et de Pharmacie de Lille avec mon diplôme de pharmacien de 1re classe, j'étais décidé à préparer le Doctorat en pharmacie. J'avais choisi mon sujet de thèse en collaborant aux travaux de M. le professeur CARREZ ; *aussi, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'enseignement précieux qu'il m'a donné et pour la sympathie qu'il m'a témoignée au cours des deux années passées dans son laboratoire.*

Je tiens également à exprimer à mes anciens professeurs toute ma reconnaissance. J'adresse en particulier un souvenir ému à la mémoire de M. le professeur WILLOT, *décédé quelques mois après l'armistice, victime de la barbarie allemande.*

Je prie M. le professeur Bruntz, *directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, d'agréer l'hommage de ma reconnaissance pour l'aimable accueil qu'il m'a réservé et les conseils qu'il m'a prodigués.*

Mes remerciements s'adressent aussi à M. le professeur Favrel, *mon président de thèse, et à MM. les professeurs* Grélot *et* Douris *pour leur extrême bienveillance et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner cette thèse.*

INTRODUCTION

En 1889, Causse (1) proposait le dosage du sucre par la liqueur cupro-potassique additionnée de ferrocyanure de potassium. Bonnans (2), en 1895, dans une thèse de Médecine, reprenait la réaction signalée par Causse et précisait un mode opératoire.

Le procédé Causse-Bonnans se recommande par la facilité avec laquelle on perçoit la fin de la réaction. Les dosages se font aussi bien à la lumière artificielle qu'à la lumière naturelle, ce qui constitue un avantage incontestable sur l'emploi de la liqueur de Fehling ordinaire.

En 1909, pour faire un travail qui m'avait été confié, j'avais entrepris une série de dosages par le procédé Causse-Bonnans. Bientôt je devais arrêter, car les chiffres que j'obtenais ne correspondaient pas avec ceux de Bonnans ; de plus, mes résultats étaient différents alors que je pensais avoir opéré dans les mêmes conditions.

---

(1) Causse. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIX, p. 171.

(2) Bonnans. — *Contribution à l'étude du pouvoir réducteur des sucres physiologiques*. Thèse de Médecine, Bordeaux, 1895.

A la suite de nombreux essais, j'ai mis au point un nouveau mode opératoire qui a donné satisfaction à tous ceux qui l'ont essayé. C'est ce nouveau procédé qui fait l'objet de cette thèse. Pour le bien faire comprendre, je rappellerai au début de ce mémoire l'action des sucres réducteurs sur les liqueurs cupro-alcalines-ferrocyanurées et signalerai les difficultés du procédé Causse-Bonnans. J'étudierai ensuite les diverses causes d'erreurs des dosages. Ces observations étant faites, j'exposerai en détail ma nouvelle technique ; je l'appliquerai à quelques sucres réducteurs, puis à l'urine et aux laits.

CHAPITRE PREMIER

Exposé et Critique du Dosage des Sucres Réducteurs

PAR LE

PROCÉDÉ CAUSSE-BONNANS

D'après Denigès (1) : « Les sels cuivriques solubles en solution tartrique alcaline sont réduits par les corps à fonction aldéhydique ou acétonique, qu'ils oxydent, à l'état d'oxyde cuivreux (Cu^2O) rouge, qui se précipite, et le sel cuivrique disparaissant de la solution, cette dernière, de bleue qu'elle était, devient incolore. Cette réaction s'accomplit surtout bien à l'ébullition et, dans ces conditions, les sucres aldéhydiques, notamment le glucose et le fructose, et par suite leur mélange, le sucre interverti, qui le présentent avec une grande netteté, sont susceptibles d'être dosés volumétriquement en appliquant la décoloration des sels de cuivre.

(1) Denigès. — *Cours de Chimie médicale*, 1893-94, p. 156.

« On a constaté par expérience que le sucre interverti, fourni par une molécule de saccharose, et correspondant à 360 grammes, réduit 10 molécules de sulfate de cuivre cristallisé ($SO^4Cu + 5H^2O = 249$ gr. 50) en solution alcaline, 5 grammes de sucre interverti réduisent donc $\frac{2495 \times 5}{360} = 34$ gr. 65 de sels cuivriques. »

En mai 1909, Carrez préconise le lactate de cuivre pour la confection du réactif cupro-alcalin. « On sait (1) que les tartrates alcalins ne sont pas les seules combinaisons organiques susceptibles d'empêcher la précipitation de l'oxyde cuivrique, aussi bien à chaud qu'à froid, par les alcalis. Cette propriété paraît appartenir à tous les acides-alcools, et aussi aux alcools poly-atomiques, ce qui semblerait indiquer que, dans les acides, cette propriété doit être attribuée au groupe alcool et tendrait à faire donner aux cupro-tartrates une constitution analogue à celle des émétiques. »

Je n'ai utilisé le lactate de cuivre que peu de fois, mais ce réactif m'a donné des résultats comparables, en tous points, à ceux obtenus avec le sulfate de cuivre en milieu tartrique.

Causse (2) constate en 1889 que « le dosage du sucre par le réactif cupro-alcalin a été l'objet des recherches de plusieurs chimistes, et notamment de Loxhler et Allihn. Elles ont eu surtout pour résultat de préciser les

---

(1) Carrez. — *Répertoire de Pharmacie,* mai 1909.

(2) Causse. — Sur le dosage du sucre par la liqueur de Fehling. *Journal de Pharmacie et de Chimie,* t. XIX, p. 171.

conditions dans lesquelles s'effectue le mieux la réduction de l'oxyde cuivrique par le glucose.

« Malgré ces travaux, dit-il, il persiste encore l'une des causes les plus gênantes dans le dosage, c'est-à-dire la précipitation de l'oxyde de cuivre.

« En effet, vers la fin du dosage, cet oxyde provoque des soubresauts qui obligent d'opérer à une température inférieure à l'ébullition, et, partant, différente de celle du point de départ. En outre, ce précipité, d'aspect et de cohésion variables, se trouve disséminé dans le liquide, et pour juger si la décoloration est complète, il convient d'attendre qu'il soit déposé. Tous ces retards entraînent avec eux des causes d'erreurs.

« Tous ces obstacles s'évitent facilement si l'on a soin d'ajouter le liquide goutte à goutte sans arrêter l'ébullition, ou en y ajoutant 4 à 5 gouttes à la fois et rétablissant l'ébullition après chaque addition ; dans ces conditions, la décoloration de la liqueur bleue, la formation aisée d'un précipité rouge d'oxyde cuivreux qui vient se tasser au fond du ballon sans se mêler au liquide surnageant, la coloration jaune prise par le liquide lorsque la réaction finale est dépassée, sont des indications très nettes et capables, dans beaucoup de cas, de donner toute satisfaction. »

Bonnans (p. 21 de sa thèse), ajoute : « Cependant, nous devons reconnaître que si un dosage au Fehling est une opération assez aisée pour un chimiste, elle peut présenter quelques difficultés pour ceux qui ne sont pas complètement rompus aux pratiques du laboratoire.

« Aussi, les cliniciens se contentent-ils, le plus souvent, de faire eux-mêmes une analyse qualitative, ayant recours aux chimistes lorsqu'ils la désirent quantitative.

« De tout temps, on a ressenti le besoin d'un procédé de dosage simple, commode, pouvant être mis à la portée de tous, et nombreuses sont les modifications que l'on a apportées au réactif primordial de Fehling, pour remédier aux reproches qu'on lui adressait.

« C'est pour y remédier que Causse propose d'ajouter à la liqueur cupro-potassique du ferrocyanure de potassium, en se basant sur les faits suivants :

« 1° le ferrocyanure de potassium est sans action sur la liqueur de Fehling, aussi bien à froid qu'à l'ébullition ;

« 2° si, dans une liqueur de Fehling bouillante et additionnée de ferrocyanure on laisse couler une solution sucrée, chaque goutte détermine, au point de contact des deux liqueurs, un précipité d'oxyde de cuivre qui se redissout ; en même temps, la teinte bleue s'affaiblit. Si les proportions de ferrocyanure et d'oxyde sont convenables, on obtient, sans trace de dépôt, une liqueur incolore. »

Arthus, en 1895, signale (1) le procédé au ferrocyanure sans toutefois l'attribuer à Causse. Comme lui, il fait de la décoloration de la liqueur la réaction finale.

Bonnans, dans sa thèse, cherche une autre réaction finale. Il dit (p. 31) : « Nous verrons plus loin que la

(1) Maurice Arthus. — *Éléments de Chimie physiologique*, 1895, p. 44.

décoloration absolue, telle qu'on peut l'obtenir avec la liqueur de Fehling ordinaire, n'est jamais réalisée dans le cas du réactif ferrocyanuré.

« En reprenant nous-mêmes cette réaction, nous avons vu qu'elle présentait une série de phénomènes successifs non signalés par son auteur ; c'est ce qui nous a engagé à l'étudier de plus près.

« En réalité, voici ce qui se passe :

« Mettons dans un ballon à col court de 150 cc environ de capacité et fixé à un manche :

« 10 cc de liqueur cuivrique C,
« 10 cc — tartrique T (1),

ajoutons-y 5 cc d'une solution de ferrocyanure de potassium à 1/20 (50 grammes par litre). Portons à l'ébullition et versons à l'aide de la burette de Gay-Lussac une liqueur réductrice (solution de glucose à 5 °/oo) par 4 ou 5 gouttes à la fois, en rétablissant l'ébullition 2 ou 3 secondes après chaque addition, et portant, comme nous l'avons recommandé, le ballon non dans la flamme même, mais au-dessus de cette flamme, afin d'éviter les projections du liquide hors du vase.

« Nous observerons alors les faits suivants :

« 1° Peu à peu le réactif se décolorera, sa teinte bleue ira en s'affaiblissant, chaque goutte de la liqueur sucrée déterminant, au point de contact des deux liqueurs, un précipité rouge d'oxyde cuivreux qui se

(1) Les formules de ces liqueurs seront données p. 20. — Ces 20 cc correspondent à 10 cc de liqueur de Fehling ordinaire.

redissout dès sa formation ; ce dernier phénomène chimique n'est d'ailleurs pas perceptible ;

« 2° La couleur bleue s'affaiblit de plus en plus pour faire place à une jolie couleur bleue-vert nickel ;

« 3° Cette coloration disparaît elle-même à son tour, à la suite d'affusion de liqueur réductrice, pour être remplacée par une liqueur franchement jaune ;

« 4° Enfin, par l'affusion d'une seule goutte de solution sucrée, il se forme brusquement une coloration brune assez intense, s'accompagnant aussitôt d'un trouble gris-verdâtre qui marque, d'une façon extrêmement nette, la fin de la réaction.

« A ce moment-là, nous aurons employé 8 cc 2 de la solution de glucose à 5 grammes pour 1000. »

Bonnans ne prend donc plus comme réaction finale la décoloration de la liqueur, mais la formation d'une coloration brune. Cette coloration se perçoit aussi bien à la lumière artificielle qu'à la lumière naturelle, tandis que la décoloration de la liqueur peut à peine s'apprécier à la lumière artificielle.

Bonnans, à l'aide de quelques observations, cherche à prouver que le chiffre 8 cc 2 qu'il trouve est bien le résultat obtenu pour tous les opérateurs, car, dit-il : « ce n'est que lorsque cette dernière proportion, 8 cc 2, est atteinte, que l'on voit apparaître la teinte brune indiquée, qui, par conséquent, est une véritable réaction indicatrice finale ».

Je relève toutefois dans la thèse de Bonnans (p. 46) cette observation : « Ayant prié quelques-uns de nos camarades de vouloir bien expérimenter à leur tour le procédé de Causse, en suivant nos indications, et les engageant à s'arrêter au terme final que nous avons fixé, nous avons toujours constaté, *pour la plupart d'entre eux*, des résultats cadrant parfaitement avec les nôtres.

« Cependant, deux ou trois écarts (légers d'ailleurs) obtenus dans différentes analyses, avaient appelé notre attention ; c'est alors que nous avons pensé à leur faire établir eux-mêmes le titre de la liqueur.

« Dans ces conditions, toutes choses égales, et par un calcul des plus simples, nous sommes toujours arrivés à des résultats parfaitement concordants.

« Ces opérateurs avaient adopté un manuel opératoire un peu différent du nôtre, soit dans la durée de l'ébullition du réactif, soit dans les vitesses d'affusion de la liqueur sucrée. Lorsque, au contraire, ils se sont astreints à suivre point par point nos indications, il y a eu identité entre leurs chiffres et ceux que nous avions trouvés nous-même. »

Dans les remarques ci-dessus, Bonnans a fait la critique de sa technique et il en a montré d'une façon très nette les difficultés. Depuis lors, de nombreux chimistes ont critiqué le chiffre 8,2 et donné les résultats les plus divers.

C'est pour ces raisons que j'ai modifié le procédé Causse-Bonnans en le rendant indépendant de l'opérateur et en éliminant les causes d'erreurs habituelles ou accidentelles.

CHAPITRE II

Causes d'Erreurs dans les Dosages des Sucres Réducteurs par les Liqueurs Cupro-Alcalines-Ferrocyanurées

L'action des sucres réducteurs sur les réactifs cupro-alcalins-ferrocyanurés est modifiée par :

1° L'alcalinité du réactif ;

2° La quantité de ferrocyanure ;

3° La durée du dosage ;

4° L'ébullition.

Bonnans signale plusieurs fois dans sa thèse, comme cause d'erreur, la réoxydation de l'oxyde cuivreux. Par ma façon d'opérer cette réoxydation n'est plus possible, car l'ébullition est continuelle et il n'y a dans le ballon, jusqu'à la fin de l'opération, que de la vapeur d'eau.

1° Alcalinité du réactif

Carrez a établi l'influence de l'alcalinité du réactif en disant : « Je pus constater (1), en suivant le plus fidèlement possible la technique de Bonnans :

« 1° que pour obtenir la coloration marron, le mélange final devait renfermer à peine le tiers de son volume de soude à 80 gr. pour 1000 cc (lessive des savonniers étendue à 1/5 en volume), titre de la solution alcaline dont je faisais usage ;

« 2° que plus on diluait le mélange, tout en gardant la même quantité absolue de soude, moins il fallait de liqueur sucrée, ce qui est d'accord avec les résultats obtenus par Bonnans dans le dosage comparé de solutions de glucose à 5 gr. et 1 gr. 25 pour 1000 cc ;

« 3° que plus le mélange renfermait d'alcali, plus il fallait, au contraire, de solution sucrée pour amener la réaction finale.

« Voici quelques résultats d'expériences qui mettent ces faits en évidence. (Voir tableau, page 14.)

« L'influence de l'alcalinité du réactif est donc bien nette et elle n'est pas négligeable ; mais si elle exprime le désaccord, au sujet du facteur de Bonnans, entre les chimistes utilisant des réactifs d'alcalinité différente, elle ne donne nullement la raison des écarts constatés par ceux qui se servent d'un réactif identique, préparé exactement selon la formule de Bonnans. »

---

(1) Carrez. — *Répertoire de Pharmacie*, mai 1909.

Réactif cupro-lactique (1). . . .	10	10	10	10
Soude à 80 °/oo	15	15	15	15
Ferrocyanure à 5 °/o	5	5	5	5
Eau.	0	10	20	30
Solution de glucose à 5 °/oo. . .	7.9	7.9	7.85	7.8
Réaction finale.	brun bleuté	orangé brun	orangé brun	orangé brun
Réactif cupro-lactique	10	10	10	10
Soude à 80 °/oo	10	15	20	25
Ferrocyanure à 5 °/o	5	5	5	5
Solution de glucose à 5 °/oo. . .	7.6	7.9	8.2	8.7

2° Quantité de ferrocyanure

Les détails qui suivent sont extraits de la thèse de Bonnans (p. 39) :

« Nous avons voulu fixer les doses de ferrocyanure qui convenaient le mieux. A cet effet, nous avons préparé une solution à 1/20 de ferrocyanure, comme le recommande Causse, c'est-à-dire 50 gr. par litre, et nous avons fait une série d'expériences relatées dans le tableau ci-après.

« Nous constaterons :

« 1° que moins on ajoute de ferrocyanure de potassium, toutes choses égales d'ailleurs, plus il faut em-

(1) J'ai indiqué que le réactif cupro-lactique se comportait comme le réactif cupro-tartrique (p. 6).

DOSES DE FERROCYANURE employées		QUANTITÉ DE GLUCOSE à 5 gr. °/₀₀	QUANTITÉ DE GLUCOSE à 2 gr. 50 °/₀₀
4 cc.		8,3	16,5
5 cc.	1er.	8,2	16,4
	2e	8,2	16,4
10 cc	1er.	7,8	15,3
	2e	7,9	15,1

ployer de liqueur sucrée pour obtenir le terme de la réaction ;

« 2° que la dose optima compatible avec une proportion de liqueur sucrée, rigoureusement proportionnelle à la solution, est de 5 cc, très voisine d'ailleurs du chiffre 4 cc indiqué par Causse. C'est donc ce chiffre de 5 cc que nous avons choisi. Le chiffre de 5 cc se recommande d'ailleurs quant à la facilité de la manipulation, les pipettes que l'on trouve en général dans les laboratoires étant de 5, 10, 20 cc etc., c'est-à-dire des multiples de 5 ».

3° Durée du dosage

Dans mes premiers essais, faits d'après la technique de Bonnans, j'avais remarqué que les résultats oscillaient le plus souvent entre 7 et 7,8. De plus, quand l'opération était faite vivement, j'approchais de 8,2. Il me parut donc certain que la durée du dosage était la cause principale de ces variations.

En disposant mon appareil comme je l'expliquerai plus loin, et en ne faisant varier que la durée du dosage, je pus m'assurer que la quantité de liqueur nécessaire pour obtenir la réaction finale diminue quand le temps augmente. Voici, comme exemple, une de mes premières séries d'essais.

ESSAIS dans l'ordre où ils furent faits		LES MÊMES ESSAIS classés	
TEMPS	NOMBRE DE CC	TEMPS	NOMBRE DE CC
1'32"	8,4	1'25"	8,6
1'45"	8,35	1'32"	8,4
1'50"	8,3	1'45"	8,35
2'25"	8,1	1'50"	8,3
2'20"	8,1	2'20"	8,1
2'35"	7,95	2'25"	8,1
3'	7,9	2'35"	7,95
3'20"	7,8	2'40"	8
3'20"	7,75	3'	7,9
3'25"	7,8	3'5"	7,9
1'25"	8,6	3'20"	7,8
2'40"	8	3'20"	7,75
4'5"	7,4	3'25"	7,8
3'5"	7,9	4'5"	7,4

Lorsque je faisais les essais ci-dessus, je ne tenais aucun compte de l'ébullition. Bien qu'il y ait dans ce tableau quelques chiffres qui ne cadrent pas tout à fait, l'influence du temps y est suffisamment démontrée.

La liqueur réductrice semble n'agir complètement sur le réactif cupro-alcalin ferrocyanuré qu'au bout

d'un temps assez long, difficile à déterminer. En effet, ayant adapté à un ballon, contenant 25 cc de liqueur cupro-potassique ferrocyanurée, une burette de Mohr remplie d'une solution de glucose à 5 $^{o}/_{oo}$ et un réfrigérant à reflux destiné à maintenir le volume du liquide dans le ballon, j'ai établi l'ébullition et fait couler la solution réductrice très lentement. Au bout de 42 minutes la teinte brune est apparue et je n'avais introduit dans le ballon que 4 cc 2 de la solution de glucose. Cet essai montre à quelles erreurs peut conduire la durée du dosage.

4° Ebullition

En renouvelant mes essais à quelques jours d'intervalle, je fus surpris de ne plus obtenir exactement les mêmes résultats. C'est alors que j'ai essayé si l'ébullition n'influençait pas la réaction. J'ai donc fait bouillir le réactif plus ou moins vivement en maintenant la même vitesse d'écoulement. J'ai trouvé, dans des temps égaux, les chiffres suivants :

avec une ébullition tranquille	8 cc 1
— — tumultueuse. . .	7 cc 9

Donc, plus l'ébullition est vive, plus la réaction est rapide.

Lorsque j'ai eu éliminé les quatre causes d'erreurs dont j'ai démontré les effets, mes résultats furent toujours les mêmes.

Conclusion. — Il faudrait donc que tous les dosages soient faits :

1° avec des liqueurs toujours bien dosées;

2° dans des temps égaux;

3° avec une même ébullition.

Pour obtenir ce résultat :

1° j'amène l'ébullition en un temps fixe;

2° les réactifs sont faits et mélangés avec la plus grande attention. Il arrive parfois qu'on n'apporte pas beaucoup de soins à la préparation de la solution de ferrocyanure de potassium ou de la liqueur tartrique alcaline supposées d'importance secondaire; c'est donc une faute à éviter;

3° comme il est impossible d'opérer dans des temps égaux, je laisse le temps facultatif, et *au lieu de n'employer dans le calcul que le facteur 8,2 comme le fait Bonnans, j'emploie des facteurs différents suivant la durée des dosages.*

CHAPITRE III

MODIFICATION

DU

PROCÉDÉ CAUSSE-BONNANS

1° Appareils

La modification du procédé Causse-Bonnans n'exige pas un appareillage plus compliqué. Il faut :

un bec Bunsen, aussi bas que possible;

un support garni d'une toile métallique non amiantée;

un ballon léger, à fond plat et col court (col large si possible, pour la facilité des opérations);

une burette de Mohr (1) adaptée de façon à pouvoir être amenée facilement au-dessus du ballon;

une montre.

(1) Pour la facilité de mes opérations, j'ai établi une burette spéciale, dont je fais la description page 24.

On dispose l'appareil comme l'indique la fig. I.

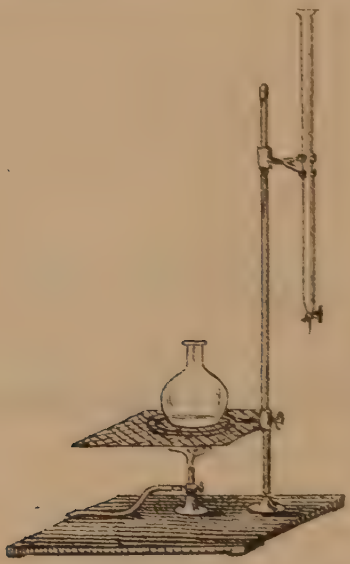

Fig. I. — Appareil pendant que le réactif chauffe

2° Réactifs

J'utilise les mêmes liqueurs que Bonnans. Afin d'éviter les recherches, j'indique ci-dessous leur préparation.

Solution cuivrique *C*. — Mettre dans une capsule de porcelaine de un litre, 35 gr. de sulfate de cuivre pur, ajouter un demi-litre d'eau, 5 cc d'acide sulfurique pur, et chauffer, en agitant, jusqu'à dissolution. Après refroidissement, introduire la solution et les eaux de lavage de la capsule dans un matras jaugé d'un litre et compléter le volume, vers + 15°, avec de l'eau distillée. Cette liqueur est absolument inaltérable.

Remarque. — Il convient de peser 35 gr. de sulfate de cuivre, et non le chiffre théorique de 34 gr. 65, parce que les échantillons commerciaux les plus purs, de ce sel, ne titrent jamais plus de 99 % de produit pur. Il est donc bon de prendre 1 à 1,5 % de sulfate en plus de la dose théorique.

Solution tartrique alcaline *T.* — Dissoudre à chaud, comme précédemment, 100 gr. de sel de Seignette cristallisé pur, dans un demi-litre d'eau ; ajouter, après dissolution et refroidissement, une solution de 120 gr. de soude (NaOH) à l'alcool dans environ 300 cc d'eau, ou 300 cc de lessive dite des savonniers à 36° B. Compléter, dans un matras jaugé d'un litre, avec de l'eau distillée, les 1000 cc.

Remarque. — Il est essentiel, pour que la réaction finale ait son maximum de netteté, que la soude employée dans la confection du réactif ne soit pas carbonatée.

Solution de Ferrocyanure de potassium *F.* — Dissoudre à chaud, comme précédemment, 50 gr. de ferrocyanure de potassium dans un demi-litre d'eau. Laisser refroidir et compléter au volume d'un litre avec de l'eau distillée, à la température de + 15°.

Ces trois liqueurs se conservent indéfiniment, ce qui n'a pas lieu avec la liqueur de Fehling ordinaire. Quand on a l'occasion de s'en servir souvent, on peut préparer à l'avance une certaine provision de liqueur ferrocyanurée en mélangeant par exemple :

100 cc de liqueur C;
100 cc de liqueur T;
50 cc de liqueur F.

Pour chaque essai on met 25 cc de ce mélange dans le ballon à réaction.

3° Technique

Introduire dans le ballon :

10 cc de solution cuivrique C;
10 cc de solution tartrique T;
5 cc de solution de ferrocyanure F;
0 gr. 25 environ de pierre ponce finement granulée.

L'appareil étant préparé comme l'indique la fig. I, chauffer le réactif pour que l'ébullition s'établisse au bout de 2'15" à 2'30". — Pendant ce temps, remplir la burette de Mohr, si on ne l'a déjà fait, avec la solution à doser.

Quand l'ébullition est bien établie, amener la burette à un cm., au plus, au-dessus du col du ballon (fig. II) et ouvrir le robinet de façon qu'il laisse passer de 2 à 6 cc de liquide par minute.

Dès que la première goutte tombe dans le ballon, noter l'heure très exactement et laisser l'opération se continuer. Le réactif passe par toutes les teintes énumérées. Quand il devient jaune, saisir le robinet de la burette et le fermer aussitôt l'apparition de la teinte

brune. Calculer immédiatement la durée du dosage en minutes et secondes.

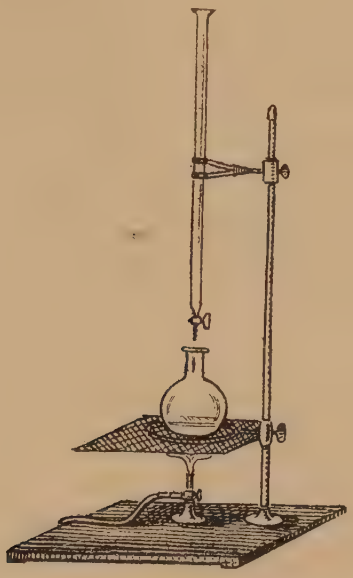

Fig. II. — Appareil pendant la réaction.

Lire ensuite sur la burette la quantité de liquide utilisée. Dans les dosages de glucose, de lévulose et de sucre interverti, si on utilise plus de 12 cc de solution réductrice, retrancher du chiffre lu sur la burette un dixième de cc par cc employé au-dessus de 12 (1/2 cc utilisé sera compté comme cc entier). Dans les dosages de lactose et de maltose il n'y a pas de correction.

Il ne reste plus à faire que le calcul.

Remarques. — J'ai réduit le plus possible l'exposé de l'opération, mais il me semble nécessaire de faire quelques remarques pour préciser le mode opératoire :

1° Il peut paraître difficile d'établir *l'ébullition* entre 2'15" et 2'30". Cependant, deux ou trois essais suffisent pour l'obtenir sûrement à chaque opération. Pour cela, mettre la toile métallique, non amiantée, à environ 5 centimètres du Bunsen ; il faut alors une flamme très faible, formant sur la toile métallique un rond rouge sombre d'environ 2 centimètres de diamètre. L'ébullition continue sans soubresauts jusqu'à la fin de l'opération, grâce à la pierre ponce dont la quantité indiquée est très suffisante ;

2° La *vitesse d'affusion* importe beaucoup. Quand la burette donne moins de 2 cc par minute, l'opération dure trop longtemps. Il se produit une concentration du réactif, l'ébullition augmente, et à cause de la faible épaisseur du liquide restant dans le ballon, la réaction finale est moins nette. Si, au contraire, on laisse tomber plus de 6 cc par minute, l'ébullition est très ralentie et la réduction se fait moins bien. Dans les deux cas il y a lieu de recommencer, car on ne peut pas modifier la vitesse d'écoulement, pendant l'opération, sans fausser considérablement les résultats.

Fig. III.

La vitesse d'affusion qui convient le mieux est celle qui donne, en moyenne, de 3 à 5 cc par minute. Pour permettre à tous les opérateurs de l'obtenir sûrement, j'ai établi une burette à double robinet (*fig. III*). Avec cette burette, la vitesse d'affusion n'est pas due au hasard. Le robinet A étant complètement ouvert, je règle avec le

robinet B le débit de la burette à 4 cc environ par minute. Quand ce débit est réglé, je ferme le robinet A, sans toucher au robinet B. La burette est prête, il n'y a plus qu'à l'amener au-dessus du ballon et à ouvrir le robinet A complètement, dès que le réactif est en ébullition.

C'est à dessein que les robinets de cette burette sont opposés, d'abord pour ne pas être obligé de les trop éloigner, ce qui rendrait la burette très fragile, et surtout pour ne pas ouvrir l'un pour l'autre au début de l'opération ;

3° Pour ne pas perdre le robinet d'une burette, on l'y maintient souvent par une bague en caoutchouc. Dans ce cas, il faut *serrer suffisamment le robinet* pour que la tension du caoutchouc n'en puisse pas modifier la position et changer la vitesse d'affusion de la liqueur réductrice ;

4° Il faut que les *liqueurs réductrices* soient *parfaitement limpides* sous peine d'obstruer partiellement la petite ouverture du robinet ;

5° On m'a fait observer plusieurs fois que je mettais ma burette trop près du ballon, ce qui devait élever la température du liquide réducteur non utilisé et fausser la lecture. Par quelques essais spéciaux, je me suis assuré que cette élévation de température n'est pas sensible et qu'elle n'influence en aucune façon les résultats.

En mettant *la burette à un centimètre du ballon,* on

obtient un écoulement très régulier. Une partie de la vapeur qui se dégage se condense sur l'extrémité de la burette et retombe dans le ballon en entraînant la liqueur réductrice ; le courant de vapeur ne nuit donc pas au débit régulier ;

6° *Avec des solutions concentrées*, c'est-à-dire de *4 à 8 grammes de glucose par litre*, la fin de la réaction est très nette, car une seule goutte détermine l'apparition de la teinte brune. Si le débit de la burette est bien réglé, les résultats ne varient pas d'une goutte avec les opérateurs ; la différence, légère d'ailleurs, provient d'une lecture plus ou moins exacte des volumes.

Avec des solutions diluées, la réaction finale est une coloration brune plus ou moins intense rappelant la couleur du caramel un peu étendu et qui vient remplacer la teinte jaune ; la formation n'est pas instantanée. En général, on ferme trop vite le robinet ; or, il faut, non pas prévoir la fin de la réaction, mais la voir, et fermer le robinet quand la coloration foncée se généralise dans la masse du liquide et le trouble. Ceci a toujours lieu très nettement avec des solutions contenant plus de 1 gr. 50 de glucose par litre.

Quand le titre de la liqueur réductrice est très faible, il faut attendre, pour fermer le robinet, que le réactif soit bien coloré et la fin de la réaction évidente. Dans ce cas, il est d'ailleurs préférable d'ajouter à la solution à doser une solution concentrée, de façon à obtenir une liqueur réductrice correspondant à environ 5 grammes de glucose par litre ;

7° *Aussitôt que le robinet est fermé,* noter l'heure exacte et calculer en minutes et secondes la durée du dosage. Faire ensuite la lecture sur la burette sans tenir compte de la solution qui peut être tombée à la fin ou qui serait suspendue à l'extrémité de la burette ;

8° *Correction.* — Dans mes essais, j'avais remarqué que, dans des temps égaux, il faut plus de sucre réducteur en solution diluée qu'en solution concentrée. Ainsi, je mettais :

en 3'10"	7 cc 8	d'une solution de glucose à		5.»» °/oo
—	16 cc	—	—	2.50 °/oo
en 5'45"	14 cc 7	—	—	2.50 °/oo
—	30 cc 7	—	—	1.25 °/oo

Bonnans donne des chiffres qui semblent contredire ceux-ci ; en effet, il trouve

8 cc 2	avec une solution de glucose à		5.»» °/oo
16 cc 3	—	—	2.50 °/oo

Bonnans ne tenait pas compte de la durée de l'opération, nécessairement plus longue, par son procédé, pour 16 cc 3 que pour 8 cc 2 ; or, j'ai démontré que plus l'opération est longue, moins il faut de sucre réducteur pour une même quantité de liqueur cuprotartrique ferrocyanurée ; les chiffres de Bonnans sont donc exacts. Par ma façon de procéder, il faut plus de sucre réducteur puisque son action est moins rapide ; en effet, l'ébullition, dont le rôle a été démontré, est plus faible lorsque dans des temps égaux on ajoute la même quantité de sucre avec des solutions plus diluées.

Pour corriger cette erreur, dans les dosages de glucose lévulose et sucre interverti, il faut, avant tout calcul,

retrancher du chiffre lu sur la burette un dixième de cc par cc employé en plus de 12 (5/10 de cc sont comptés comme un cc). Faire le calcul avec le chiffre ainsi obtenu.

Exemple : je trouve 16 cc 6; il a été employé 16 cc 6 — 12 cc = 4 cc 6 en plus de 12. Je dois donc retrancher 0 cc 5 de 16 cc 6; il restera pour le calcul 16 cc 1.

Dans les dosages de lactose et de maltose, il n'y a pas de correction à faire.

4° Calcul

Quelle que soit la théorie qui explique la formation de la teinte noire, il est évident qu'on obtient la fin de la réaction avec une plus petite quantité de sucre réducteur que lorsqu'on emploie la liqueur de Fehling ordinaire. « Bonnans (1) ayant montré qu'en présence du ferrocyanure de potassium, le pouvoir réducteur des sucres est supérieur à ce qu'il est vis-à-vis de la liqueur cupro-tartrique ordinaire, de même richesse en cuivre, dans le rapport $\frac{100}{82}$, toutes les fois qu'une liqueur cupro-tartrique aura pour titre t, vis-à-vis d'un sucre quelconque, le titre de cette liqueur ferrocyanurée, vis-à-vis du même sucre, sera $t \times 0{,}82$. En d'autres termes, les calculs seront faits comme avec la liqueur de Fehling ordinaire, et les résultats seront multipliés par 0,82. »

J'ai montré qu'il était très difficile d'obtenir le chiffre 8,2 ; *j'ai donc établi, en utilisant les mêmes solutions que*

(1) Denigès, *Précis de Chimie analytique*, 3e édition, p. 536.

Bonnans, tous les chiffres que l'on trouve dans des temps différents, les autres causes d'erreurs étant éliminées. Le calcul reste le même, seul le facteur de Bonnans varie avec le temps du dosage. Ces divers facteurs sont indiqués dans le tableau ci-après.

Tableau pour le glucose

DURÉE de L'OPÉRATION de	NOMBRE de cc nécessaires (1)	FACTEURS à employer pour le calcul	CHIFFRES à diviser par le nombre de cc trouvés
1' à 1'10"	8,8	**0,88**	44
1'10" à 1'20"	8.7	**0,87**	43,5
1'20" à 1'30"	8,6	**0,86**	43
1'30" à 1'40"	8,5	**0,85**	42,5
1'40" à 1'50"	8,4	**0,84**	42
1'50" à 2'	8,3	**0,83**	41,5
2' à 2'15"	8,2	**0,82**	41
2'15" à 2'30"	8,1	**0,81**	40,5
2'30" à 2'45"	8	**0,80**	40
2'45" à 3'	7,9	**0,79**	39,5
3' à 3'15"	7,8	**0,78**	39
3'15" à 3'30"	7,7	**0,77**	38,5
3'30" à 4'	7,6	**0,76**	38
4' à 4'30"	7,5	**0,75**	37,5
4'30" à 5'	7,4	**0,74**	37
5' à 5'30"	7,3	**0,73**	36,5
5'30" à 6'	7,2	**0,72**	36
6' à 6'30"	7,1	**0,71**	35,5
6'30" à 7'	7	**0,70**	35
7' à 8'	6,9	**0,69**	34,5

(1) Résultats obtenus avec la solution de glucose anhydre à 5 °/₀₀.

Remarques. — 1° Je n'ai parlé dans cet exposé que du glucose anhydre, et c'est avec des solutions à 5 grammes par litre que j'ai établi tous les chiffres de ce tableau. J'ai donc supposé que le titre de la liqueur cuivrique correspondait en volume à une solution de glucose anhydre à 5 °/₀₀, alors qu'il correspond en réalité à une solution de :

sucre interverti à . . . . . 5 gr. °/₀₀.
ou de glucose anhydre à. . . 4 gr. 80 °/₀₀.

Je n'ai eu d'autre but que de faciliter le calcul dans les dosages de glucose.

2° Il peut arriver qu'on ne sache pas quel facteur prendre, la durée du dosage étant le point de départ ou la fin d'une division du temps. Dans ce cas on prendra la moyenne des deux facteurs. Exemple : l'opération a duré 2 minutes ;

de 1'50" à 2' on prend le facteur 0,83
de 2' à 2'15" — — 0,82
on prendra donc le facteur moyen, soit. . 0,825

3° La quatrième colonne du tableau indique les chiffres obtenus en multipliant le titre de la liqueur cuivrique (0.05) par le facteur, puis par 1000 pour ramener au litre. Il suffit donc de diviser ces chiffres par le nombre de centimètres cubes trouvé dans le dosage (corrigé s'il y a lieu) pour obtenir par une seule opération la quantité de glucose par litre.

Exemple de calcul. — J'obtiens 9 cc 8 en 2'50".
Le tableau ci-dessus m'indique le facteur 0,79.

10 cc de liqueur cuivrique sont supposés correspondre à 0,05 de glucose.

Les 9 cc 8 de liqueur réductrice contiennent donc 0,05 de glucose et 1000 cc $\frac{0,05 \times 1000}{9,8}$. Je multiplie de suite par le facteur 0,79 et j'ai

$$\frac{0,05 \times 1000 \times 0,79}{9,8} = \frac{39,5}{9,8} = 4,03$$

Le chiffre 39,5 que je divise par 9,8 est bien le chiffre de la quatrième colonne du tableau.

La table ci-contre évite tout calcul dans les dosages de glucose. Elle **donne aux points d'intersection la quantité de glucose anhydre contenue dans 1000 centimètres cubes de liqueur utilisée.**

Cette table peut servir pour le sucre interverti et pour le lévulose qui agissent comme le glucose sur le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré ; en effet, le calcul se fait en cherchant d'abord les quantités de glucose correspondantes.

TABLE POUR LE GLUCOSE ANHYDRE

	1' à 1'10"	1'10" à 1'20"	1'20" à 1'30"	1'30" à 1'40"	1'40" à 1'50"	1'50" à 2'	2' à 2'15"	2'15" à 2'30"	2'30" a 2'45"	2'45" à 3'	3' à 3'15"	3'15" à 3'30"	3'30" à 4'
4 cc	11,00	10,87	10,75	10,62	10,50	10,37	10,25						
1	10,73	10,61	10,49	10,36	10,24	10,12	10,00						
2	10,47	10,36	10,24	10,12	10,00	9,88	9,76						
3	10,23	10,12	10,00	9,88	9,77	9,65	9,53						
4	10,00	9,89	9,77	9,66	9,55	9,43	9,32						
5	9,78	9,67	9,56	9,44	9,33	9,22	9,11	9,00					
6	9,56	9,46	9,35	9,24	9,13	9,02	8,91	8,80					
7	9,36	9,26	9,15	9,04	8,93	8,82	8,72	8,62					
8	9,17	9,06	8,96	8,85	8,75	8,65	8,54	8,44					
9	8,98	8,88	8,78	8,67	8,57	8,47	8,37	8,27					
5 cc	8,80	8,70	8,60	8,50	8,40	8,30	8,20	8,10	8,00				
1	8,63	8,53	8,43	8,33	8,24	8,14	8,04	7,94	7,84				
2	8,46	8,36	8,27	8,17	8,08	7,98	7,88	7,79	7,69				
3	8,30	8,20	8,11	8,02	7,92	7,83	7,73	7,64	7,55				
4	8,15	8,05	7,96	7,87	7,78	7,69	7,59	7,50	7,41				
5	8,00	7,91	7,82	7,73	7,64	7,55	7,45	7,36	7,27	7,18			
6	7,86	7,77	7,68	7,59	7,50	7,41	7,32	7,23	7,14	7,05			
7	7,72	7,63	7,54	7,46	7,37	7,28	7,19	7,10	7,02	6,93			
8	7,59	7,50	7,42	7,33	7,24	7,15	7,07	6,98	6,90	6,81			
9	7,46	7,37	7,28	7,20	7,12	7,03	6,95	6,86	6,78	6,69			
6 cc	7,33	7,25	7,17	7,08	7,00	6,92	6,83	6,75	6,67	6,58	6,50		
1	7,21	7,13	7,05	6,96	6,88	6,80	6,72	6,64	6,56	6,47	6,39		
2	7,10	7,02	6,94	6,85	6,77	6,69	6,61	6,53	6,45	6,37	6,29		
3	6,98	6,90	6,83	6,74	6,66	6,58	6,51	6,43	6,35	6,27	6,19		
4	6,87	6,80	6,72	6,64	6,56	6,48	6,41	6,33	6,25	6,17	6,09		
5	6,77	6,69	6,62	6,54	6,46	6,38	6,31	6,23	6,15	6,07	6,00	5,92	
6	6,67	6,59	6,52	6,44	6,36	6,29	6,21	6,14	6,06	5,98	5,91	5,83	
7	6,57	6,49	6,42	6,34	6,27	6,19	6,12	6,05	5,97	5,89	5,82	5,74	
8	6,47	6,40	6,32	6,25	6,18	6,10	6,03	5,96	5,88	5,81	5,73	5,66	
9	6,37	6,30	6,23	6,16	6,09	6,01	5,94	5,87	5,80	5,72	5,65	5,58	
7 cc	6,28	6,21	6,14	6,07	6,00	5,93	5,86	5,79	5,71	5,64	5,57	5,50	5,43
1		6,12	6,05	5,98	5,91	5,84	5,77	5,70	5,63	5,56	5,49	5,42	5,35
2		6,04	5,97	5,90	5,83	5,76	5,69	5,62	5,56	5,49	5,42	5,35	5,28
3		5,96	5,89	5,82	5,75	5,68	5,61	5,55	5,48	5,41	5,34	5,27	5,21
4		5,88	5,81	5,74	5,67	5,61	5,54	5,47	5,40	5,34	5,27	5,20	5,14
5		5,80	5,73	5,66	5,60	5,53	5,46	5,40	5,33	5,27	5,20	5,13	5,07
6		5,72	5,66	5,59	5,53	5,46	5,39	5,33	5,26	5,20	5,13	5,06	5,00
7		5,65	5,59	5,52	5,46	5,39	5,32	5,26	5,19	5,13	5,06	5,00	4,94
8		5,58	5,52	5,45	5,39	5,32	5,25	5,19	5,12	5,06	5,00	4,94	4,87
9		5,51	5,44	5,38	5,32	5,25	5,19	5,12	5,06	5,00	4,94	4,87	4,81

	1'20" à 1'30"	1'30" à 1'40"	1'40" à 1'50"	1'50" à 2'	2' à 2'15"	2'15" à 2'30"	2'30' à 2'45"	2'45" à 3'	3' à 3'15"	3'15" à 3'30"	3'30" à 4'	4' à 4'30"	4'30" à 5'	5' à 5'30"	5'30" à 6'
8 cc	5,38	5,31	5,25	5,19	5,12	5,06	5,00	4,94	4,88	4,81	4,75	4,69			
1	5,31	5,24	5,18	5,12	5,06	5,00	4,94	4,88	4,82	4,75	4,69	4,63			
2	5,24	5,18	5,12	5,06	5,00	4,94	4,88	4,82	4,76	4,69	4,63	4,57			
3	5,18	5,12	5,06	5,00	4,94	4,88	4,82	4,76	4,70	4,63	4,57	4,51			
4	5,12	5,06	5,00	4,94	4,88	4,82	4,76	4,70	4,64	4,58	4,52	4,46			
5	5,06	5,00	4,94	4,88	4,82	4,76	4,70	4,64	4,59	4,53	4,47	4,41			
6	5,00	4,94	4,89	4,83	4,77	4,71	4,65	4,59	4,54	4,48	4,42	4,36			
7	4,94	4,89	4,83	4,77	4,71	4,65	4,60	4,54	4,49	4,43	4,37	4,31			
8	4,89	4,83	4,78	4,72	4,66	4,60	4,55	4,49	4,44	4,38	4,32	4,26			
9	4,83	4,77	4,72	4,66	4,61	4,55	4,50	4,44	4,39	4,33	4,27	4,22			
9 cc	4,78	4,72	4,67	4,61	4,56	4,50	4,44	4,39	4,34	4,28	4,23	4,17	4,11		
1		4,67	4,62	4,56	4,50	4,45	4,39	4,34	4,29	4,24	4,18	4,12	4,07		
2		4,62	4,57	4,51	4,45	4,40	4,34	4,29	4,24	4,19	4,13	4,08	4,02		
3		4,57	4,52	4,46	4,40	4,35	4,30	4,25	4,19	4,14	4,09	4,03	3,98		
4		4,52	4,47	4,41	4,36	4,31	4,25	4,20	4,15	4,10	4,04	3,99	3,94		
5		4,47	4,42	4,36	4,31	4,26	4,21	4,15	4,10	4,05	4,00	3,95	3,90		
6		4,42	4,37	4,32	4,27	4,22	4,16	4,11	4,06	4,01	3,96	3,91	3,86		
7		4,37	4,32	4,27	4,22	4,17	4,12	4,07	4,02	3,97	3,92	3,87	3,81		
8		4,33	4,28	4,23	4,18	4,13	4,08	4,03	3,98	3,93	3,88	3,83	3,77		
9		4,29	4,24	4,19	4,14	4,09	4,04	3,99	3,94	3,89	3,84	3,79	3,74		
10 cc		4,25	4,20	4,15	4,10	4,05	4,00	3,95	3,90	3,85	3,80	3,75	3,70	3,65	
1			4,16	4,11	4,06	4,01	3,96	3,91	3,86	3,81	3,76	3,71	3,66	3,61	
2			4,12	4,07	4,02	3,97	3,92	3,87	3,82	3,77	3,73	3,68	3,63	3,58	
3			4,08	4,03	3,98	3,93	3,88	3,83	3,78	3,74	3,69	3,64	3,59	3,54	
4			4,04	3,99	3,94	3,89	3,85	3,80	3,75	3,70	3,65	3,60	3,56	3,51	
5			4,00	3,95	3,90	3,86	3,81	3,76	3,71	3,67	3,62	3,57	3,52	3,48	
6			3'96	3,91	3,87	3,82	3,77	3,73	3,68	3,63	3,58	3,54	3,49	3,44	
7			3,92	3,88	3,83	3,78	3,73	3,69	3,64	3,60	3,55	3,50	3,45	3,41	
8			3,89	3,84	3,80	3,75	3,70	3,66	3,61	3,57	3,52	3,47	3,42	3,38	
9			3,85	3,81	3,76	3,72	3,67	3,62	3,58	3,53	3,49	3,44	3,39	3,35	
11 cc			3,82	3,77	3,73	3,68	3,64	3,59	3,54	3,50	3,45	3,41	3,36	3,32	3,27
1				3,74	3,69	3,65	3,60	3,56	3,51	3,47	3,42	3,38	3,33	3,29	3,24
2				3,70	3,66	3,62	3,57	3,53	3,48	3,44	3,39	3,35	3,30	3,26	3,21
3				3,67	3,63	3,58	3,54	3,49	3,45	3,41	3,36	3,32	3,27	3,23	3,18
4				3,64	3,60	3,55	3,51	3,46	3,42	3,38	3,33	3,29	3,25	3,20	3,15
5				3,61	3,57	3,52	3,48	3,43	3,39	3,35	3,30	3,26	3,22	3,17	3,13
6				3,58	3,53	3,49	3,45	3,40	3,36	3,32	3,28	3,23	3,19	3,15	3,10
7				3,55	3,50	3,46	3,42	3,37	3,33	3,29	3,25	3,20	3,16	3,12	3,07
8				3,52	3,47	3,43	3,39	3,35	3,30	3,26	3,22	3,18	3,14	3,09	3,05
9				3,49	3,45	3,40	3,36	3,32	3,28	3,24	3,19	3,15	3,11	3,07	3,02

	2' à 2' 15"	2' 15" à 2' 30"	2' 30" à 2' 45"	2' 45" a 3'	3' à 3' 15"	3' 15" à 3' 30'	3' 30" à 4'	4' à 4' 30"	4' 30" à 5'	5' à 5' 30"	5' 30" à 6'	6' à 6' 30"	6' 30" à 7'	7' à 8'
12 cc	3,42	3,37	3,33	3,29	3,25	3,21	3,17	3,13	3,09	3,04	3,00	2,95		
1	3,39	3,35	3,31	3,26	3,22	3,18	3,14	3,10	3,06	3,02	2,98	2,93		
2	3,36	3,32	3,28	3,24	3,20	3,15	3,11	3,07	3,03	2,99	2,95	2,91		
3	3,33	3,29	3,25	3,21	3,17	3,13	3,09	3,05	3,01	2,97	2,93	2,88		
4	3,31	3,27	3,23	3,19	3,15	3,10	3,06	3,02	2,98	2,94	2,90	2,86		
5	3,28	3,24	3,20	3,16	3,12	3,08	3,04	3,00	2,96	2,92	2,88	2,84		
6	3,25	3,21	3,17	3,13	3,09	3,05	3,01	2,98	2,91	2,90	2,86	2,82		
7	3,22	3,19	3,15	3,11	3,07	3,03	2,99	2,95	2,91	2,87	2,83	2,80		
8	3,20	3,16	3,12	3,09	3,05	3,01	2,97	2,93	2,89	2,85	2,81	2,77		
9	3,17	3,14	3,10	3,06	3,02	2,98	2,94	2,91	2,87	2,83	2,79	2,75		
13 cc	3,15	3,12	3,08	3,04	3,00	2,96	2,92	2,88	2,85	2,81	2,77	2,73	2,69	
1	3,13	3,09	3 06	3,02	2,98	2,94	2,90	2,86	2,82	2,79	2,75	2,71	2,67	
2	3,11	3,07	3,03	2,99	2,95	2,91	2,87	2,84	2,80	2,77	2,73	2,69	2,65	
3	3,08	3,05	3,01	2,97	2,93	2,89	2,85	2,82	2,78	2,74	2,71	2,67	2,63	
4	3,06	3,02	2,98	2,95	2,91	2,87	2,83	2,80	2,76	2,72	2,69	2,65	2,61	
5	3,04	3,00	2,96	2,93	2,89	2,85	2,81	2,78	2,74	2,70	2,67	2,63	2,59	
6		2,98	2,94	2,90	2,87	2,83	2,79	2,76	2,72	2,68	2,65	2,61	2,57	
7		2,96	2,92	2,88	2,85	2,81	2,77	2,74	2,70	2,66	2,63	2,59	2,55	
8		2,93	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,72	2,68	2,64	2,61	2,57	2,53	
9		2,91	2 88	2,84	2,81	2,77	2,73	2,70	2,66	2,63	2,59	2,56	2,52	
14 cc		2,89	2,86	2,82	2,79	2,75	2,71	2,68	2,64	2,61	2,57	2,54	2,50	2,46
1		2,87	2,84	2,80	2,77	2,73	2,69	2,66	2,62	2,59	2,55	2,52	2,48	2,45
2		2,85	2,82	2,78	2,75	2,71	2,67	2,64	2,61	2,57	2,54	2,50	2,46	2,43
3		2,83	2,80	2,76	2,73	2,69	2,65	2,62	2,59	2,55	2,52	2,48	2,45	2,41
4		2,81	2,78	2,74	2,71	2,67	2,64	2,60	2,57	2,53	2,50	2,47	2,43	2,40
5		2,79	2,76	2,72	2,69	2,66	2,62	2,59	2,55	2,52	2,48	2,45	2,41	2,38
6		2,77	2,74	2,70	2,67	2,64	2,60	2,57	2,53	2,50	2,47	2,43	2,40	2,36
7		2,75	2,72	2,69	2,65	2,62	2,59	2,55	2,52	2,48	2,45	2,42	2,38	2,35
8		2,74	2,70	2,67	2,64	2,60	2,57	2,53	2,50	2,46	2,43	2,40	2,36	2,33
9		2,72	2,68	2,65	2,62	2,58	2,55	2,52	2,48	2,45	2,42	2,38	2,35	2,32
15 cc		2,70	2,67	2,63	2,60	2,57	2,53	2,50	2,47	2,43	2,40	2,37	2,33	2,30
1			2,65	2,61	2,58	2,55	2,52	2,49	2,45	2,42	2,39	2,35	2,32	2,28
2			2,63	2,60	2,57	2,53	2,50	2,47	2,43	2,40	2,37	2,34	2,30	2,27
3			2,61	2,58	2,55	2,52	2,49	2,46	2,42	2,39	2,36	2,32	2,29	2,25
4			2,60	2,56	2,53	2,50	2,47	2,44	2,40	2,37	2,34	2,31	2,27	2,24
5			2,58	2,55	2,52	2,48	2,45	2,42	2,39	2,35	2,32	2,29	2,26	2,23
6			2,56	2,53	2,50	2,47	2,44	2,40	2,37	2,34	2,31	2,28	2,25	2,21
7			2,55	2,51	2,48	2,45	2,42	2,38	2,35	2,32	2,29	2,26	2,23	2,20
8			2,53	2,50	2,47	2,43	2,40	2,37	2,34	2,31	2,28	2,25	2,22	2,18
9			2,52	2,48	2,45	2,42	2,39	2,35	2,32	2,29	2,26	2,23	2,20	2,17

	2' 30" à 2' 45"	2' 45" à 3'	3' à 3' 15"	3' 15" à 3' 30"	3' 30" à 4'	4' à 4' 30"	4' 30" à 5'	5' à 5' 30"	5' 30" à 6'	6' à 6' 30"	6' 30" à 7'	7' à 8'
16 cc	2,50	2,47	2,44	2,41	2,37	2,34	2,31	2,28	2,25	2,22	2,19	2,16
1	2,48	2,45	2,42	2,39	2,36	2,33	2,30	2,27	2,24	2,20	2,17	2,14
2	2,47	2,44	2,41	2,38	2,35	2,31	2,28	2,25	2,22	2,19	2,16	2,13
3	2,45	2,42	2,39	2,36	2,33	2,30	2,27	2,24	2,21	2,18	2,15	2,12
4	2,44	2,41	2,38	2,35	2,32	2,29	2,26	2,23	2,20	2,17	2,13	2,10
5	2,42	2,39	2,36	2,33	2,30	2,27	2,24	2,21	2,18	2,15	2,12	2,09
6		2,38	2,35	2,32	2,29	2,26	2,23	2,20	2,17	2,14	2,11	2,08
7		2,37	2,34	2,31	2,28	2,25	2,22	2,19	2,16	2,13	2,10	2,07
8		2,35	2,32	2,29	2,26	2,23	2,20	2,17	2,14	2,11	2,08	2,05
9		2,34	2,31	2,28	2,25	2,22	2,19	2,16	2,13	2,10	2,07	2,04
17 cc	2,32	2,29	2,26	2,23	2,21	2,18	2,15	2,12	2,09	2,06	2,03	
1	2,31	2,28	2,25	2,22	2,19	2,16	2,13	2,10	2,08	2,05	2,02	
2	2,30	2,27	2,24	2,21	2,18	2,15	2,12	2,09	2,06	2,04	2,01	
3	2,28	2,25	2,22	2,20	2,17	2,14	2,11	2,08	2,05	2,02	1,99	
4	2,27	2,24	2,21	2,18	2,16	2,13	2,10	2,07	2,04	2,01	1,98	
5	2,26	2,23	2,20	2,17	2,14	2,11	2,09	2,06	2,03	2,00	1,97	
6	2,24	2,22	2,19	2,16	2,13	2,10	2,07	2,05	2,02	1,99	1,96	
7	2,23	2,20	2,17	2,14	2,11	2,09	2,06	2,03	2,01	1,98	1,95	
8	2,22	2,19	2,16	2,13	2,10	2,08	2,05	2,02	1,99	1,96	1,94	
9	2,21	2,18	2,15	2,12	2,09	2,07	2,04	2,01	1,98	1,95	1,93	
18 cc	2,19	2,17	2,14	2,11	2,08	2,06	2,03	2,00	1,97	1,94	1,92	
1		2,15	2,13	2,10	2,07	2,04	2,02	1,99	1,96	1,93	1,91	
2		2,14	2,12	2,09	2,06	2,03	2,01	1,98	1,95	1,92	1,90	
3		2,13	2,10	2,08	2,05	2,02	1,99	1,97	1,94	1,91	1,89	
4		2,12	2,09	2,06	2,04	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88	
5		2,11	2,08	2,05	2,03	2,00	1,97	1,95	1,92	1,89	1,87	
6		2,10	2,07	2,04	2,02	1,99	1,96	1,94	1,91	1,88	1,86	
7		2,08	2,06	2,03	2,00	1,98	1,95	1,92	1,90	1,87	1,85	
8		2,07	2,05	2,02	1,99	1,97	1,94	1,91	1,89	1,86	1,84	
9		2,06	2,04	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88	1,85	1,83	
19 cc		2,05	2,03	2,00	1,97	1,95	1,92	1,89	1,87	1,84	1,82	
1		2,04	2,02	1,99	1,96	1,94	1,91	1,88	1,86	1,83	1,81	
2		2,03	2,00	1,98	1,95	1,93	1,90	1,87	1,85	1,82	1,80	
3		2,02	1,99	1,97	1,94	1,92	1,89	1,87	1,84	1,81	1,79	
4		2,01	1,98	1,96	1,93	1,91	1,88	1,86	1,83	1,80	1,78	
5		2,00	1,97	1,95	1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,79	1,77	
6			1,96	1,94	1,91	1,89	1,86	1,84	1,81	1,79	1,76	
7			1,95	1,93	1,90	1,88	1,85	1,83	1,80	1,78	1,75	
8			1,94	1,92	1,89	1,87	1,84	1,82	1,79	1,77	1,74	
9			1,93	1,91	1,88	1,86	1,83	1,81	1,78	1,76	1,73	
20 cc			1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,80	1,77	1,75	1,72	

CHAPITRE IV

Action de quelques Sucres sur le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré

Le procédé que j'avais mis au point avec le glucose me donnant des résultats absolument précis, je l'ai appliqué à d'autres sucres réducteurs. J'ai tenu à ne faire ces essais qu'avec des produits absolument purs. Ce sont ces quelques recherches que j'expose dans ce chapitre, avec les détails nécessaires à la pratique du dosage.

I. — Sucre interverti

Pour obtenir une solution, j'ai utilisé le mode de préparation donné par Denigès dans son *Précis de Chimie analytique*. On pèse 4 gr. 75 de sucre candi pur, préalablement lavé à l'alcool, puis desséché à 70° environ, et on les met dans un matras jaugé d'un litre, avec environ un demi-litre d'eau chaude. Quand la disso-

lution est effectuée, on ajoute 2 cc d'acide sulfurique pur; on porte le matras au bain-marie et on l'y laisse 20 à 25 minutes à partir du moment où l'eau du bain entre en ébullition. Cela fait, on abandonne au refroidissement complet et on ajoute q. s. de lessive de soude pour presque saturer l'acide sulfurique ; puis 2 gr. de phénol pour la bonne conservation de la liqueur, et on achève de remplir jusqu'au trait de jauge (1 litre) avec de l'eau distillée ; enfin, on agite pour rendre la liqueur homogène. Les 4 gr. 75 de saccharose sont alors transformés en 5 gr. de sucre interverti.

Cette solution, ainsi neutralisée, agit sur le réactif cupro-ferrocyanuré de la même façon que le glucose. Les dosages de sucre interverti se font donc comme les dosages de glucose et en employant les mêmes facteurs.

Calcul. — Le glucose, à poids égal, est plus réducteur que le sucre interverti. Il convient donc, pour se servir des mêmes facteurs, de faire un calcul supplémentaire.

On pourrait dire :

0 gr. 96 de glucose correspond à 1 gr. de sucre interverti.

1 gr. — — $\frac{1}{0,96}$ —

5 gr. — — $\frac{1 \times 5}{0.96} = 5,208$ de sucre int.

et prendre alors, comme chiffre correspondant à la liqueur cupro-tartrique, le chiffre 0,05208 (1).

(1) En pratiquant l'interversion de 4 gr. 498 de saccharose, on obtiendrait cette solution de 5 gr. 208 de sucre interverti, correspondant exactement à la solution de 5 gr. de glucose.

Il est plus simple de traduire le résultat en glucose, comme il a été indiqué plus haut, et de le transformer en sucre interverti par un raisonnement analogue. Si :

0 gr. 96 de glucose correspond à 1 gr. de sucre interverti.

1 gr. — — $\frac{1}{0,96}$ —

x — — $\frac{1 \times x}{0,96}$ —

x étant la quantité de glucose trouvée. Ceci nous ramène donc à une division par 0,96, du résultat traduit en glucose.

Pour obtenir la quantité de saccharose ayant servi à l'interversion, il suffit de prendre les 19/20 du sucre interverti ou de diviser par 1,01 la quantité de glucose trouvée.

II. — Lévulose

Le sucre interverti agissant comme le glucose sur le réactif cupro-ferrocyanuré, il semblait certain que le lévulose ferait de même, puisqu'il est, avec le glucose, le composant du sucre interverti; je l'ai vérifié par quelques essais. *Le dosage se fait donc comme celui du glucose.*

Calcul. — Puisque 0,96 de glucose anhydre agit comme 1 gr. 04 de lévulose anhydre, 0 gr. 923 de glucose correspond à 1 gr. de lévulose. Il faut donc, pour les calculs, traduire les résultats en glucose et diviser par 0,923, pour obtenir la quantité correspondante de lévulose anhydre.

III. — Lactose

D'après Bonnans, une solution de lactose anhydre à 6 gr. 95 °/₀₀ réduit exactement une solution cupro-tartrique à 34 gr. 65 de sulfate de cuivre °/₀₀. 6 gr. 95 de lactose anhydre ont donc le même pouvoir réducteur que 4 gr. 80 de glucose anhydre.

La réduction du réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré se fait beaucoup plus lentement par le lactose que par le glucose. Ainsi, 8 cc 4 d'une solution de glucose anhydre à 4 gr. 80 °/₀₀ donnent la réaction finale en 2'30" — 8 cc 4 d'une solution correspondante de lactose anhydre (6 gr. 95 °/₀₀) doivent agir pendant 3'50" pour amener la même réaction ;

15 cc 4 d'une solution de glucose anhydre à 2 gr. 40 °/₀₀ donnent la réaction finale en 5'30", tandis que 15 cc 4 d'une solution correspondante de lactose anhydre (3 gr. 475 °/₀₀) doivent agir pendant 7'.

Pour corriger cette cause d'erreur et obtenir le même résultat 8 cc 2, Bonnans recommande de bouillir 4 à 6 secondes après chaque addition de liquide. Par mon procédé, cette erreur est complètement éliminée puisque *la réaction se fait seule. J'ai, de plus, établi les chiffres que l'on trouve avec une solution de lactose anhydre à 6 gr. 95 °/₀₀ et j'emploie alors des facteurs différents de ceux du glucose.*

Observations pour le dosage. — La fin de la réaction étant moins brusque avec le lactose qu'avec le glucose,

ne pas ajouter, si possible, plus de 5 cc de solution réductrice par minute. Pour la même raison, ne pas fermer le robinet de la burette avant que la coloration brune se généralise dans la masse du liquide; en effet, avec le lactose on prévoit la fin de la réaction alors qu'il y a encore plusieurs gouttes à ajouter.

Calcul. — Les facteurs, pour le lactose, ont été établis avec des solutions correspondantes à la liqueur cupro-tartrique, c'est-à-dire à

6 gr. 95 de lactose anhydre par litre
ou 7 gr. 31 — hydraté —

Les calculs se font donc comme pour le glucose, mais en employant, comme correspondants à la liqueur cupro-tartrique, les chiffres 0,695 et 0,731.

Quelle que soit la quantité de liquide employée pour obtenir la réduction, il n'y a rien à retrancher du chiffre lu sur la burette.

Les chiffres des quatrième et cinquième colonnes du tableau des facteurs, divisés par le nombre de cc employés, donnent immédiatement la quantité, par litre, de lactose anhydre ou hydraté.

La table qui suit le tableau des facteurs, donne le lactose anhydre contenu dans 1.000 cc de liqueur réductrice.

Tableau pour le lactose

DURÉE DE L'OPÉRATION de	NOMBRE de cc nécessaires (1)	FACTEURS à employer pour le calcul	Chiffres à diviser pour obtenir par 1000 cc la quantité de			
			lactose anhydre	lactose hydraté	maltose anhydre	maltose hydraté
1'45" à 1'50"	9,3	0,93	64,635	67,983	76,26	83,70
1'50" à 2'	9,2	0,92	63,940	67,252	75,44	82,80
2' à 2'10"	9,1	0,91	63,245	66,521	74,62	81,90
2'10" à 2'20"	9	0,90	62,550	65,790	73,80	81,00
2'20" à 2'30"	8,9	0,89	61,855	65,059	72,98	80,10
2'30" à 2'45"	8,8	0,88	61,160	64,328	72,16	79,20
2'45" à 3'	8,7	0,87	60,465	63,597	71,34	78,30
3' à 3'20"	8,6	0,86	59,770	62,866	70,52	77,40
3'20" à 3'40"	8,5	0,85	59,075	62,135	69,70	76,50
3'40" à 4'	8,4	0,84	58,380	61,404	68,88	75,60
4' à 4'20"	8,3	0,83	57,685	60,673	68,06	74,70
4'20" à 4'45"	8,2	0,82	56,990	59,942	67,24	73,80
4'45" à 5'15"	8,1	0,81	56,295	59,211	66,42	72,90
5'15" à 5'45"	8	0,80	55,600	58,480	65,60	72,00
5'45" à 6'15"	7,9	0,79	54,905	57,749	64,78	71,10
6'15" à 6'50"	7,8	0,78	54,210	57,018	63,96	70.20
6'50" à 7'25"	7,7	0,77	53,515	56,287	63,14	69,30
7'25" à 8'	7,6	0,76	52,820	55,556	62,32	68,40

(1) Résultats obtenus avec la solution de lactose anhydre à 6 gr. 95 °/₀₀.

TABLE POUR LE LACTOSE ANHYDRE

	1' 45" à 1' 50"	1' 50" à 2'	2' à 2' 10"	2' 10" à 2' 20"	2' 20" à 2' 30"	2' 30" à 2' 45"	2' 45" à 3'	3' à 3' 20"	3' 20" à 3' 40"	3' 40" à 4'	4' à 4' 20"	4' 20" à 4' 45"	4' 45" à 5' 15"	5' 15" à 5' 45"	5' 45" à 6' 15"	6' 15" à 6' 50"	6' 50" à 7' 25"
8 cc	8,08	7,99	7,91	7,82	7,74	7,65	7,56	7,47	7,38	7,30	7,21						
1	7,98	7,89	7,81	7,72	7,64	7,55	7,46	7,38	7,29	7,21	7,12						
2	7,88	7,80	7,71	7,63	7,54	7,46	7,37	7,29	7,20	7,12	7,03						
3	7,79	7,70	7,62	7,54	7,45	7,37	7,28	7,20	7,12	7,03	6,95						
4	7,69	7,61	7,53	7,45	7,36	7,28	7,20	7,11	7,03	6,95	6,87						
5	7,60	7,52	7,44	7,36	7,28	7,20	7,11	7,03	6,95	6,87	6,79						
6	7,52	7,44	7,35	7,27	7,19	7,11	7,03	6,95	6,87	6,79	6,71	6,63					
7	7,43	7,35	7,27	7,19	7,11	7,03	6,95	6,87	6,79	6,71	6,63	6,55					
8	7,35	7,27	7,19	7,11	7,03	6,95	6,87	6,79	6,71	6,63	6,56	6,48					
9	7,26	7,18	7,11	7,03	6,95	6,87	6,79	6,72	6,64	6,56	6,48	6,60					
9 cc	7,18	7,10	7,03	6,95	6,87	6,80	6,72	6,64	6,56	6,49	6,41	6,33					
1	7,10	7,03	6,95	6,87	6,80	6,72	6,64	6,57	6,49	6,42	6,34	6,26					
2	7,03	6,95	6,87	6,80	6,72	6,65	6,57	6,50	6,42	6,35	6,27	6,19					
3	6,95	6,88	6,80	6,73	6,65	6,58	6,50	6,43	6,35	6,28	6,20	6,13					
4	6,88	6,80	6,73	6,65	6,58	6,51	6,43	6,36	6,28	6,21	6,14	6,06					
5	6,80	6,73	6,66	6,58	6,51	6,43	6,36	6,29	6,22	6,15	6,07	6,00	5,92				
6	6,73	6,66	6,59	6,51	6,44	6,37	6,30	6,23	6,15	6,08	6,01	5,94	5,86				
7	6,66	6,59	6,52	6,45	6,38	6,31	6,23	6,16	6,09	6,02	5,95	5,88	5,80				
8	6,60	6,52	6,45	6,38	6,31	6,24	6,17	6,10	6,03	5,96	5,89	5,82	5,74				
9	6,53	6,46	6,39	6,32	6,25	6,18	6,11	6,04	5,97	5,90	5,84	5,76	5,69				
10 cc	6,46	6,39	6,32	6,25	6,19	6,12	6,05	5,98	5,91	5,84	5,77	5,70	5,63				
1	6,40	6,33	6,26	6,19	6,12	6,06	5,99	5,92	5,85	5,78	5,71	5,64	5,57				
2	6,34	6,27	6,20	6,13	6,06	6,00	5,93	5,86	5,79	5,72	5,66	5,59	5,52				
3	6,28	6,21	6,14	6,07	6,01	5,94	5,87	5,80	5,74	5,67	5,60	5,53	5,47				
4	6,22	6,15	6,08	6,01	5,95	5,88	5,81	5,75	5,68	5,61	5,55	5,48	5,41				
5	6,16	6,09	6,02	5,96	5,89	5,82	5,76	5,69	5,63	5,56	5,49	5,43	5,36	5,30			
6	6,10	6,03	5,97	5,90	5,84	5,77	5,70	5,64	5,57	5,51	5,44	5,38	5,31	5,25			
7	6,04	5,98	5,91	5,85	5,78	5,72	5,65	5,59	5,52	5,46	5,39	5,33	5,26	5,20			
8	5,99	5,92	5,86	5,79	5,73	5,66	5,60	5,53	5,47	5,41	5,34	5,28	5,21	5,15			
9	5,93	5,87	5,80	5,74	5,67	5,61	5,55	5,48	5,42	5,36	5,29	5,23	5,16	5,10			
11 cc	5,88	5,81	5,75	5,69	5,62	5,56	5,50	5,43	5,37	5,31	5,24	5,18	5,12	5,06			
1		5,76	5,70	5,64	5,57	5,51	5,45	5,38	5,32	5,26	5,20	5,13	5,07	5,01			
2		5,71	5,65	5,59	5,52	5,46	5,40	5,34	5,27	5,21	5,15	5,09	5,03	4,96			
3		5,66	5,60	5,54	5,47	5,41	5,35	5,29	5,23	5,17	5,10	5,04	4,98	4,92			
4		5,61	5,55	5,49	5,43	5,36	5,30	5,24	5,18	5,12	5,06	5,00	4,94	4,88			
5		5,56	5,50	5,44	5,38	5,32	5,26	5,20	5,14	5,08	5,02	4,96	4,90	4,83	4,77		
6		5,51	5,45	5,39	5,33	5,27	5,21	5,15	5,09	5,03	4,97	4,91	4,85	4,79	4,73		
7		5,46	5,40	5,35	5,29	5,23	5,17	5,11	5,05	4,99	4,92	4,87	4,81	4,75	4,69		
8		5,42	5,36	5,30	5,24	5,18	5,13	5,07	5,01	4,94	4,89	4,83	4,77	4,71	4,65		
9		5,37	5,31	5,26	5,20	5,14	5,08	5,02	4,96	4,90	4,85	4,79	4,73	4,67	4,61		
12 cc		5,33	5,27	5,21	5,15	5,10	5,04	4,98	4,92	4,86	4,81	4,75	4,69	4,63	4,58		
1			5,23	5,17	5,11	5,05	5,00	4,94	4,88	4,83	4,77	4,71	4,65	4,60	4,54		
2			5,18	5,13	5,07	5,01	4,96	4,90	4,84	4,79	4,73	4,67	4,61	4,56	4,50		
3			5,14	5,09	5,03	4,97	4,92	4,86	4,80	4,75	4,69	4,63	4,58	4,52	4,46		
4			5,10	5,04	4,99	4,93	4,88	4,82	4,76	4,71	4,65	4,60	4,54	4,48	4,43		
5			5,06	5,00	4,95	4,89	4,84	4,78	4,73	4,67	4,61	4,56	4,50	4,45	4,39	4,34	
6			5,02	4,96	4,91	4,85	4,80	4,74	4,69	4,63	4,58	4,52	4,47	4,41	4,36	4,30	
7			4,98	4,93	4,87	4,82	4,76	4,71	4,65	4,60	4,54	4,49	4,43	4,38	4,32	4,27	
8			4,94	4,89	4,83	4,78	4,72	4,67	4,62	4,56	4,51	4,45	4,40	4,34	4,29	4,24	
9			4,90	4,85	4,79	4,74	4,69	4,63	4,58	4,53	4,47	4,42	4,36	4,31	4,26	4,20	
13 cc			4,86	4,81	4,76	4,70	4,65	4,60	4,54	4,49	4,44	4,38	4,33	4,28	4,22	4,17	
1				4,77	4,72	4,67	4,62	4,56	4,51	4,46	4,40	4,35	4,30	4,24	4,19	4,14	
2				4,74	4,69	4,63	4,58	4,53	4,48	4,42	4,37	4,32	4,26	4,21	4,16	4,11	
3				4,70	4,65	4,60	4,55	4,49	4,44	4,39	4,34	4,28	4,23	4,18	4,13	4,08	
4				4,67	4,62	4,56	4,51	4,46	4,41	4,36	4,30	4,25	4,20	4,15	4,10	4,05	
5				4,63	4,58	4,53	4,48	4,43	4,38	4,32	4,27	4,22	4,17	4,12	4,07	4,02	
6				4,60	4,55	4,50	4,45	4,39	4,34	4,29	4,24	4,19	4,14	4,09	4,04	3,99	3,
7				4,57	4,51	4,46	4,41	4,36	4,31	4,26	4,21	4,16	4,11	4,06	4,01	3,96	3,
8				4,53	4,48	4,43	4,38	4,33	4,28	4,23	4,18	4,13	4 08	4,03	3,98	3,93	3,
9				4,50	4,45	4,40	4,35	4,30	4,25	4,20	4,15	4,10	4,05	4,00	3,95	3,90	3,

	2' 20" à 2' 30"	2' 30" à 2' 45"	2' 45" à 3'	3' à 3' 20"	3' 20" à 3' 40"	3' 40" à 4'	4' à 4' 20"	4' 20" à 4' 45"	4' 45" à 5' 15"	5' 15" à 5' 45"	5' 45" à 6' 15"	6' 15" à 6' 50"	6' 50" à 7' 25"	7' 25" à 8'
14 cc	4,42	4,37	4,32	4,27	4,22	4,17	4,12	4,07	4,02	3,97	3,92	3,87	3,82	
1	4,39	4,34	4,29	4,24	4,19	4,14	4,09	4,04	3,99	3,94	3,89	3,84	3,80	
2	4,36	4,31	4,26	4,21	4,16	4,11	4,06	4,01	3,96	3,92	3,87	3,82	3,77	
3	4,33	4,28	4,23	4,18	4,13	4,08	4,03	3,99	3,94	3,89	3,84	3,79	3,74	
4	4,30	4,25	4,20	4,15	4,10	4,05	4,01	3,96	3,91	3,86	3,81	3,76	3,72	
5	4,27	4,22	4,17	4,12	4,07	4,03	3,98	3,93	3,88	3,83	3,79	3,74	3,69	
6	4,24	4,19	4,14	4,09	4,05	4,00	3,95	3,90	3,86	3,81	3,76	3,71	3,67	
7	4,21	4,16	4,11	4,07	4,02	3,97	3,92	3,88	3,83	3,78	3,74	3,69	3,64	
8	4,18	4,13	4,09	4,04	3,99	3,94	3,90	3,85	3,80	3,76	3,71	3,66	3,62	3,57
9	4,15	4,10	4,06	4,01	3,96	3,92	3,87	3,82	3,78	3,73	3,68	3,64	3,59	3,54
15 cc	4,12	4,08	4,03	3,98	3,94	3,89	3,84	3,80	3,75	3,71	3,66	3,61	3,57	3,52
1		4,05	4,00	3,96	3,91	3,87	3,82	3,77	3,73	3,68	3,64	3,59	3,54	3,50
2		4,02	3,98	3,93	3,89	3,84	3,80	3,75	3,70	3,66	3,61	3,57	3,52	3,48
3		4,00	3,95	3,91	3,86	3,82	3,77	3,72	3,68	3,63	3,59	3,54	3,50	3,45
4		3,97	3,93	3,88	3,84	3,79	3,75	3,70	3,66	3,61	3,57	3,52	3,48	3,43
5		3,95	3,90	3,86	3,81	3,77	3,72	3,68	3,63	3,59	3,54	3,50	3,45	3,41
6		3,92	3,88	3,83	3,79	3,74	3,70	3,65	3,61	3,56	3,52	3,48	3,43	3,39
7		3,90	3,85	3,81	3,76	3,72	3,67	3,63	3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,36
8		3,87	3,83	3,78	3,74	3,69	3,65	3,61	3,56	3,52	3,48	3,43	3,39	3,34
9		3,85	3 80	3,76	3,72	3,67	3,63	3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,32
16 cc		3,82	3,78	3,74	3,69	3,65	3,61	3,56	3,52	3,48	3,43	3,39	3,34	3,30
1		3,80	3,76	3,71	3,67	3,63	3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,32	3,28
2		3,78	3,73	3,69	3,65	3,60	3,56	3,52	3,47	3,43	3,39	3,35	3,30	3,26
3		3,75	3,71	3,67	3,62	3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,33	3,28	3,24
4		3,73	3,69	3,64	3,60	3,56	3,52	3,48	3,43	3,39	3,35	3,31	3,26	3,22
5		3,71	3,66	3,62	3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,33	3,29	3,24	3,20
6			3,64	3,60	3,56	3,52	3,48	3,43	3,39	3,35	3,31	3,27	3,22	3,18
7			3,62	3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,33	3,29	3,25	3,20	3,16
8			3,60	3,56	3,52	3,48	3,43	3,39	3,35	3 31	3,27	3,23	3,18	3,14
9			3,58	3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,33	3,29	3,25	3,21	3,17	3,13
17 cc			3,56	3,52	3,47	3,43	3,39	3,35	3,31	3,27	3,23	3,19	3,15	3,11
1			3,54	3,50	3,45	3,41	3,37	3,33	3,29	3,25	3,21	3,17	3,13	3,09
2			3,52	3,48	3,43	3,39	3,35	3,31	3,27	3,23	3,19	3,15	3,11	3,07
3			3,50	3,46	3,41	3,37	3,33	3,29	3,25	3,21	3,17	3,13	3,09	3,05
4			3,48	3,44	3,40	3,36	3,32	3,28	3,24	3,20	3,16	3,12	3,08	3,04
5			3,46	3,42	3,38	3,34	3,30	3,26	3,22	3,18	3,14	3,10	3,06	3,02
6			3,44	3,40	3,36	3,32	3,28	3,24	3,20	3,16	3,12	3,08	3,04	3,00
7			3,42	3,38	3,34	3,30	3,26	3,22	3,18	3,14	3,10	3,06	3,02	2,98
8			3,40	3,36	3,32	3,28	3,24	3,20	3,16	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97
9			3,38	3,34	3,30	3,26	3,22	3,18	3,14	3,11	3,07	3,03	2,99	2,95
18 cc			3,36	3,32	3,28	3,24	3,20	3,17	3,13	3,09	3,05	3,01	2,97	2,93
1				3,30	3,26	3,23	3,19	3,15	3,11	3,07	3,03	2,99	2,96	2,92
2				3,28	3,25	3,21	3,17	3,13	3,09	3,05	3,02	2,98	2,94	2,90
3				3,27	3,23	3,19	3,15	3,11	3,08	3,04	3,00	2,96	2,92	2,89
4				3,25	3,21	3,17	3,14	3,10	3,06	3,02	2,98	2,95	2,91	2,87
5				3,23	3,19	3,16	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	2,89	2,85
6				3,21	3,18	3,14	3,10	3,06	3,03	2,99	2,95	2,91	2,88	2,84
7				3,20	3,16	3,12	3,08	3,05	3,01	2,97	2,94	2,90	2,86	2,82
8				3,18	3,14	3,11	3,07	3,03	2,99	2,96	2,92	2,88	2,85	2,81
9				3,16	3,13	3,09	3,05	3,02	2,98	2,94	2,91	2,87	2,83	2,79
19 cc				3,15	3,11	3,07	3,04	3,00	2,96	2,93	2,89	2,85	2,82	2,78
1				3,13	3,09	3,06	3,02	2,98	2,95	2,91	2,87	2,84	2,80	2,77
2				3,11	3,08	3,04	3,00	2,97	2,93	2,90	2,86	2,82	2,79	2,75
3				3,10	3,06	3,02	2,99	2,95	2,92	2,88	2,84	2,81	2,77	2,74
4				3,08	3,04	3,01	2,97	2,94	2,90	2,87	2,83	2,79	2,76	2,72
5				3,06	3,03	2,99	2,96	2,92	2,89	2,85	2,82	2,78	2,74	2,71
6				3,05	3,01	2,98	2,94	2,91	2,87	2,84	2,80	2,77	2,73	2,69
7				3,03	3,00	2,96	2,93	2,89	2,86	2,82	2,79	2,75	2,72	2,68
8				3,02	2,98	2,95	2,91	2,88	2,84	2,81	2,77	2,74	2,70	2,67
9				3,00	2,97	2,93	2,90	2,86	2,83	2,79	2,76	2,73	2,69	2,65
20 cc				2,99	2,95	2,92	2,88	2,85	2,82	2,78	2,75	2,72	2,68	2,64

IV. — Maltose

Les solutions de maltose anhydre à 8 gr. 20 °/₀₀ ou de maltose hydraté à 9 gr. °/₀₀ réduisent exactement les liqueurs cupro-tartriques à 34 gr. 65 de sulfate de cuivre pour 1.000 centimètres cubes. Les mêmes solutions agissent sur le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré comme les solutions correspondantes de lactose, et toutes les observations faites pour les dosages de lactose sont applicables au maltose.

Les facteurs à employer pour le calcul sont les mêmes que pour le lactose (*voir tableau, page* 39), en prenant comme correspondants au réactif cupro-tartrique les chiffres

0,082 pour le maltose anhydre
0,09 — hydraté

De même que pour le lactose, il ne faut rien retrancher du nombre de centimètres cubes lu sur la burette.

Les chiffres des sixième et septième colonnes du tableau des facteurs, (page 39) divisés par le nombre de centimètres cubes employé, donnent immédiatement la quantité, par litre, de maltose anhydre ou hydraté.

CHAPITRE V

APPLICATION

DU

PROCÉDÉ CUSSE-BONNANS MODIFIÉ

Pour m'assurer de l'exactitude du *Manuel opératoire* que j'ai mis au point, j'ai fait quelques dosages de solutions dont le titre m'était inconnu. De plus, j'ai demandé à plusieurs amis d'essayer cette nouvelle technique et j'ai eu la satisfaction de les voir obtenir, dès le début, les mêmes résultats; ils avaient déjà constaté, eux aussi, les défauts du procédé Causse-Bonnans.

Chaque fois que je fais un dosage, si le premier essai m'indique que la solution titre moins de 1 gr. 50 de glucose ou de 2 gr. 50 de lactose par litre, j'ajoute, à cette solution, un volume égal de solution de glucose anhydre à 6 ‰ ou de lactose anhydre à 10 ‰ (1); le dosage se fait alors rapidement; le calcul n'est guère

(1) Ces solutions, additionnées de 2 gr. de phénol par litre, se conservent très bien.

plus compliqué, la quantité à soustraire étant facile à déterminer. De même, si un premier essai indique que la solution est très concentrée, je la dilue pour l'amener à un titre approchant 5 gr. de glucose ou 7 gr. de lactose °/₀₀.

On peut titrer avec précision les solutions très diluées, mais l'opération est parfois très longue ; de plus, quand on se sert d'une burette de Mohr ordinaire, c'est-à-dire de 25 centimètres cubes, il faut la remplir avec une pipette pour que l'opération ne soit pas interrompue. En concentrant les liqueurs, on évite ces inconvénients.

Voici, à titre d'exemple, les résultats de quelques essais faits avec des solutions dont les titres m'étaient inconnus.

Dosage d'un mélange de glucose et de saccharose

	DOSES TROUVÉES		DOSES RÉELLES
Glucose	6,53 6,52	6,525	6,50
Saccharose	22,47 22,40	22,435	22,50

Dosages de solutions de glucose et de solutions de lactose

		DURÉE	CC employés	RÉSULTATS		DOSES EXACTES
Glucose anhydre .	1°	3'10"	10,4	3,749	3,755	3,75
		2'5"	10,9	3,761		
	2°	1'55"	6,4	6,484	6,479	6,50
		2'48"	6,1	6,475		
	3°	5'15"	20,2	1,881	1,892	1,90
		4'25"	20,6	1,903		
	4°	1'58"	8,3	5,00	5,00	5,00
		2'52"	7,9	5,00		
	5°	2'50"	9,9		3,989	4,00
	6°	1'52"	45.		7,685	7,75
	7°	4'50"	18,7		2,055	2,00
Lactose hydraté. .	1°	3'2"	7,8	8,06	8,025	8,00
		2'32"	8,05	7,99		
	2°	2'50"	13,5	4,72	4,75	4,75
		5'10"	12,4	4,78		
	3°	3'15"	12,5	5,02	5,00	5,00
		3'5"	12,6	4,98		
	4°	6'5"	17,7	3,26	3,25	3,25
		3'45"	18,9	3,24		
	5°	2'	6,65		10,05	10,00
	6°	2'5"	9,1		7,31	7,25
	7°	7'30"	19,1		2,90	2,90

I. — Application à l'urine

Quand on dose le glucose urinaire par la liqueur de Fehling ordinaire, il est difficile, surtout avec les urines albumineuses, de voir la fin de la réaction. Le dosage

par le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré présente donc de sérieux avantages.

Il existe dans l'urine différents produits (acide urique, créatinine, matières colorantes, etc.), qui agissent aussi sur les solutions cuivriques et faussent les dosages. On peut s'en assurer en ajoutant une quantité connue de glucose à une urine dont on a vérifié l'absence de sucre réducteur; on retrouve, par le dosage, un chiffre plus élevé.

Pour corriger cette cause d'erreur, Denigès dit (1) : « Avec les urines en nature ou même déféquées par l'acétate de plomb, il est nécessaire de retrancher, tout calcul fait, 0 gr. 50 de glucose par chaque 10 gr. d'urée existant dans l'urine examinée. On compense ainsi l'influence des produits réducteurs autres que le glucose. Cette correction n'a pas besoin d'être faite avec les urines déféquées au nitrate mercurique ». Il peut paraître étonnant d'avoir pris comme base de correction la quantité d'urée, celle-ci n'ayant pas d'action sur le réactif cuivrique. De nombreux essais m'ont cependant démontré qu'en faisant cette correction, on obtient presque les mêmes résultats qu'avec le saccharimètre (2).

Défécation. — Par le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré, il est facile de doser le glucose dans une urine simplement filtrée; cependant, la défécation donne un

(1) Denigès. — *Précis de Chimie analytique,* 3e édition, page 993.

(2) Les résultats du saccharimètre doivent être augmentés de 0 gr. 60 pour compenser la déviation inverse due aux substances lévogyres de l'urine.

liquide très limpide et qui, par conséquent, fournit un écoulement régulier :

1° Quand l'urine est déféquée par le *procédé au nitrate mercurique* de Denigès, le saccharimètre et les liqueurs cuivriques donnent les mêmes résultats sans qu'il soit besoin de correction (1) ; mais ce procédé demande un temps assez long, aussi est-il peu employé.

2° Par la défécation à l'*acétate de plomb* on obtient un filtratum qui, avec le réactif ferrocyanuré, donne comme réaction finale un précipité rouge sale, très différent de la teinte noire que l'on doit obtenir. Il faut éliminer le plomb pour avoir une réaction nette.

3° J'applique toujours le procédé de Carrez au *ferrocyanure et acétate de zinc* (2). Pour obtenir un liquide neutre, j'avais essayé le procédé donné par Carrez pour le lait, c'est-à-dire neutraliser en présence de phtaléïne du phénol ; mais, si la phtaléïne ne gêne pas le dosage du lactose, elle empêche la netteté de la réaction dans le dosage du glucose urinaire. Voici comment il faut opérer :

Dans une fiole d'Erlen-Meyer, introduire

Urine.	100 cc
Solution de ferrocyanure de potassium à 150 gr. par litre.	10 cc
— d'acétate de zinc à 300 gr. par litre	10 cc
Lessive des savonniers 1/5	Q. S.

(1) Une urine m'a donné par le saccharimètre 20 gr. 18 de glucose et par le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré 20 gr. 20.

(2) Carrez. — Le ferrocyanure et l'acétate de zinc comme agents de défécation des urines. *Répertoire de Pharmacie,* février 1908.

Bien agiter après addition de chaque liquide. Ajouter la lessive des savonniers par un centimètre cube à la fois, jusqu'à ce que l'urine ne fasse plus virer au rouge le papier bleu de tournesol, ce qui exige de 2 à 4 cc. On peut alors amener le mélange à un volume déterminé ou mieux noter le volume final (urine + solution de ferrocyanure + solution acétate de zinc + lessive des savonniers) et filtrer.

Ce procédé de défécation est très rapide, il donne à la première filtration un liquide parfaitement limpide ; la réaction finale est aussi nette qu'avec le glucose pur. Quant à la correction proportionnelle à la quantité d'urée, elle est à faire comme avec le procédé à l'acétate de plomb.

Résultats. — Dans le tableau ci-dessous, j'ai comparé les résultats obtenus par le saccharimètre et par le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré après défécation au ferrocyanure et acétate de zinc.

NUMÉROS d'ordre	QUANTITÉ d'urée	CHIFFRES DE GLUCOSE		DÉVIATION du saccharimètre	QUANTITÉ de glucose au saccharimètre + 0 gr. 60
		obtenus	corrigés		
1	17	9,32	8,47	3° 7	8,22
2	19,5	2,79	1,81	0° 6	1,83
3	15	48	47,25	22° 9	47,77
4	17,50	10,86	9,99	4° 4	9,66
5	12	1,28	0.68	0°	0,60

II. — Application aux laits

Mes essais ont été faits avec du lait de vache, et j'ai comparé mes résultats avec ceux obtenus au polarimètre par le procédé Carrez indiqué ci-dessous :

« Lorsqu'on dose (1) une substance en solution dans un liquide trouble, il faut tenir compte du volume occupé par l'insoluble, si l'on veut avoir un dosage rigoureusement exact. Il n'est cependant pas nécessaire de connaître ce volume.

« Soit, en effet, K le volume de liqueur précipitante utilisée pour clarifier un volume V d'une solution trouble, renfermant x de liquide et $(V - x)$ d'insoluble ; la richesse en un élément soluble *quelconque* de la solution trouble et du liquide clarifié est évidemment en raison inverse des volumes V et $(x + K)$.

« En appelant a la richesse de la solution trouble et α celle du liquide clarifié, on a :

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{x + K}{V} \qquad (1)$$

« Si, avant de filtrer, on ajoute au mélange une quantité E, E' d'eau, on aura encore :

$$\frac{a}{\alpha'} = \frac{x + K + E}{V} \qquad (2)$$

$$\frac{a}{\alpha''} = \frac{x + K + E'}{V} \qquad (3)$$

(1) Carrez. Dosage du lactose dans le lait (*Répertoire de Pharmacie*, décembre 1907).

« Des équations (1) et (2) on tire, par soustraction :

$$\frac{a}{\alpha'} - \frac{a}{\alpha} = \frac{E}{V}$$

d'où

$$a = \frac{E}{V} \cdot \frac{\alpha\,\alpha'}{\alpha - \alpha'} \qquad (4)$$

« Des équations (2) et (3) on déduit de même :

$$a = \frac{E' - E}{V} \cdot \frac{\alpha'\,\alpha''}{\alpha' - \alpha''} \qquad (5)$$

« Remarquons que, si une partie des éléments dissous dans le liquide x concourt à la formation du précipité (qui ne doit, bien entendu, renfermer aucune parcelle du corps à doser), son volume diminue et devient x' ; pour la même raison, K peut devenir K'. Les valeurs de α et α' sont alors modifiées : les formules (1) et (2) deviennent

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{x' + K'}{V} \qquad (1^{bis})$$

$$\frac{a}{\alpha'} = \frac{x' + K' + E}{V} \qquad (2^{bis})$$

mais la formule (4) ne change pas, et le rapport $\frac{\alpha\,\alpha'}{\alpha - \alpha'}$, qui est égal à une constante $\frac{V}{E} \cdot a$, reste constant. Il n'y a donc pas à se préoccuper de la diminution possible de x et de K dans la clarification, puisque cela est sans influence sur le calcul de a.

« En faisant varier E, et c'est là le point intéressant de cette méthode, qui a déjà été utilisée (1), on a autant

(1) Thibault. — (*Répertoire de Pharmacie*, 1896, p. 325); Denigès (*Chimie analytique*, 1903, p. 787) l'a employée pour le dosage polarimétrique du lactose dans le lait; comme il fait E = 2V, il a, conformément à la formule (4) : $d = \frac{2\,\delta\,\delta'}{\delta - \delta'}$.

(et même plus, comme nous allons le voir) de valeurs correspondantes de a, qui peut être ainsi calculé d'une façon très précise en prenant la moyenne des résultats.

« Si l'on fait, par exemple, E successivement égal à $\frac{V}{5}$, $\frac{V}{2}$, V, la formule (4) donne *trois* valeurs pour a :

$$a = \frac{1}{5} \cdot \frac{\alpha\ \alpha'}{\alpha - \alpha'} \qquad (6)$$

$$a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha\ \alpha''}{\alpha - \alpha''} \qquad (7)$$

$$a = \frac{\alpha\ \alpha'''}{\alpha - \alpha'''} \qquad (8)$$

et la formule (5) en donne également *trois*, soit en tout *six* valeurs pour a :

$$a = \frac{3}{10} \cdot \frac{\alpha'\ \alpha''}{\alpha' - \alpha''} \qquad (9)$$

$$a = \frac{4}{5} \cdot \frac{\alpha'\ \alpha'''}{\alpha' - \alpha'''} \qquad (10)$$

$$a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha''\ \alpha'''}{\alpha'' - \alpha'''} \qquad (11)$$

« En donnant *une* seule valeur à E, on n'a qu'*une* valeur pour a; avec *deux* valeurs différentes pour E, on en aurait *trois* pour a; avec *quatre,* on en aurait *dix*, etc.

« D'autre part, s'il est vrai que, pour le calcul de a, il n'y a pas à se préoccuper, au point de vue de l'exactitude, de la valeur plus ou moins grande de K, il faut remarquer cependant que α et α', qui servent à déterminer a, sont fonctions de K; ils seront d'autant plus grands que K sera plus petit. Toute erreur de déterminé-

nation se trouvant, dans le calcul de l'analyse, multipliée par $\frac{V+K}{V}$ ou $\frac{V+K+E}{V}$, il y a intérêt à faire K le plus petit possible; les légères erreurs expérimentales ont ainsi moins d'influence.

« C'est guidé par ces considérations théoriques, qui peuvent évidemment trouver leur application dans l'analyse de tous les liquides soumis à la défécation, que nous avons établi une nouvelle technique pour le dosage du lactose dans le lait.

. . . . . .

« Si l'on veut faire quatre déterminations polarimétriques, on mesure à l'aide de pipettes, et l'on introduit dans quatre fioles, en suivant l'ordre indiqué et en *mélangeant bien* après chaque affusion d'une nouvelle liqueur :

	I	II	III	IV
Lait.	50 cc	50 cc	50 cc	50 cc
Eau	»	10 cc	25 cc	50 cc
Solution de ferrocyanure de potassium.	5 cc	5 cc	5 cc	5 cc
— d'acétate de zinc.	5 cc	5 cc	5 cc	5 cc

« On filtre et l'on examine au polarimètre les liquides filtrés, qui sont incolores et parfaitement limpides (1). On détermine ainsi α, α', α'' et α'''. A l'aide des formules (6) à (11) indiquées plus haut, on calcule les six valeurs qui en résultent pour le degré saccharimétrique du lait, et l'on en prend la moyenne d. La teneur du lait par litre en lactose anhydre est

$$L = d \times 1{,}96.$$

(1) Le mélange I donne de 25 à 30 cc de filtratum, volume suffisant pour l'examen polarimétrique.

« Les saccharimètres n'étant généralement munis que de trois tubes, je me contente de faire les mélanges I, III et IV. Les filtratum donnent respectivement des déviations polarimétriques δ, δ' et δ", d'où :

$$\Delta = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta\ \delta'}{\delta - \delta'} \qquad (7^{bis})$$

$$\Delta' = \frac{\delta\ \delta''}{\delta - \delta''} \qquad (8^{bis})$$

$$\Delta'' = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta'\ \delta''}{\delta' - \delta''} \qquad (11^{bis})$$

$$d = \frac{\Delta + \Delta' + \Delta''}{3}$$

$$L = d \times 1{,}96$$

« Ces trois essais suffisent pour donner toute garantie d'exactitude, si l'on détermine avec précision les déviations polarimétriques.

« Δ, Δ' et Δ" *doivent différer peu* l'un de l'autre. Un écart sensible indiquerait que les lectures n'ont pas été bien faites, et il y aurait lieu de recommencer les examens polarimétriques avec plus de soin. L'analyse se contrôle ainsi elle-même, et il n'est pas nécessaire, par suite, de faire un dosage à la liqueur de Fehling pour contrôler les résultats du dosage polarimétrique.

Défécation. — J'ai essayé les trois procédés suivants :

1° Procédé au métaphosphate de soude (1). — Dans un matras jaugé de 100 cc, on met 10 cc de lait, 3 cc

(1) Denigès. — Thèse pour le diplôme de pharmacien supérieur. Paris. Contribution à l'étude des lactoses.

d'une solution de métaphosphate de soude à 5 %, 60 à 70 cc d'eau et on y ajoute 0 cc 3 d'acide acétique ou mieux 0 cc 5 d'acide chlorhydrique (qu'il faut uniquement employer avec le lait de femme, d'ânesse ou de jument); on complète à 100 cc avec de l'eau, on agite, filtre.

2° Procédé a l'acide acétique. — 10 cc de lait sont mis dans un matras de 100 cc, puis 50 à 60 cc d'eau et 2 ou 3 gouttes d'acide acétique cristallisable. On complète à 100 cc, agite et filtre.

3° Procédé au ferrocyanure de potassium (1). — Introduire dans un ballon de 100 cc, en suivant l'ordre indiqué, et en *mélangeant bien après addition de chaque substance :*

Lait	10 cc
Eau	40 à 60 cc
Ferrocyanure de potassium (sol. à 150 gr. °/₀₀ cc).	2 cc
Acétate de zinc (sol. à 300 gr. °/₀₀ cc).	2 cc
Phénol phtaléïne (sol. à 1 %).	une goutte
Lessive de soude étendue q. s. pour légère coloration rose.	
Eau, q. s. pour	100 cc

Même après plusieurs filtrations, *le métaphosphate de soude* ne fournit pas facilement, avec le lait de femme, un liquide clair. *L'acide acétique* ne peut pas être employé avec le lait de femme ou le lait aigri; de plus, pendant le dosage, il se forme, malgré la pierre ponce,

(1) Carrez. — Défécation du lait, pour le dosage du lactose par les liqueurs cuivriques, *Répertoire de Pharmacie*. Mars 1909.

une mousse abondante qui empêche de continuer l'opération. *Avec le ferrocyanure de potassium,* on obtient : « un filtratum débarrassé du beurre, de la caséine et même de toute albumine, en même temps que du zinc. Ce filtratum est limpide du premier jet, aussi bien avec le lait de femme qu'avec le lait de vache ». Quant à la phtaléïne qui gêne dans les dosages de glucose urinaire, elle ne gêne nullement dans les dosages de lactose. Ce procédé au ferrocyanure est donc le plus pratique.

Corrections. — Pour obtenir des résultats absolument précis, il faudrait, à chaque dosage, calculer la quantité de lactosérum que donne le lait. On peut éviter cette complication « en retranchant (1) du chiffre obtenu (quantité de lactose) le 1/100 de sa valeur pour les laits de brebis et de chèvre, le 1/150 pour le lait de vache, et enfin le 1/200 pour les laits pauvres en caséine (femme, ânesse, jument). Les nouvelles valeurs, ainsi obtenues, coïncident d'une manière presque absolue avec les valeurs réelles ».

Alors que le dosage du lactose ne peut être effectué, dans tous les laits, par la méthode saccharimétrique, puisque certains contiennent, en outre du lactose, des substances lévogyres (laits de femme, d'ânesse, de jument) ou dextrogyres (ânesse et jument) dont

(1) Denigès. — *Précis de Chimie analytique.* 3e édition, p. 910.

l'action sur la lumière polarisée s'ajoute algébriquement, il peut toujours se faire par la méthode de réduction.

Exemple d'un dosage de lait de vache

1° *Dosage au saccharimètre* (procédé Carrez)

Les solutions ont donné au saccharimètre :

20° 5 14° 10° 7

Les calculs ont donné :

22° 07 22° 38 22° 69

La moyenne, $22° 38 \times 1,96 = 43$ gr. 86 de lactose anhydre par litre.

2° *Dosage au réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré*

1er essai : 13 cc 5 en 3' 9" = 4 gr. 427
2e — : 13 cc 55 en 3' = 4 gr. 411
3e — : 13 cc 45 en 3' 17" = 4 gr. 444

Si nous retranchons de ces résultats 1/150 nous obtenons :

4 gr. 398 4 gr. 382 4 gr. 414 Moyenne : 4 gr. 398

Nous avons donc 43 gr. 98 par litre (chiffre presque semblable à celui du saccharimètre).

CONCLUSION

Le dosage des sucres réducteurs par les liqueurs cupro-alcalines-ferrocyanurées a l'avantage d'une réaction finale très nette, mais le procédé Causse-Bonnans est d'une application difficile. Le manuel opératoire que j'ai mis au point et développé dans cette étude rend le dosage indépendant de l'opérateur et élimine les causes d'erreurs.

Tous les sucres n'ont pas le même pouvoir réducteur vis-à-vis du réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré aussi ne peut-on doser par ce réactif que des sucres étudiés spécialement. J'ai établi, par ma technique, l'action du glucose, du sucre interverti, du lévulose, du lactose et du maltose. Cette même technique, appliquée à l'urine et aux laits, m'a fourni des résultats très précis.

Je crois donc que le procédé Causse-Bonnans, ainsi modifié, sera apprécié par ceux qui l'essayeront, soit qu'ils titrent des sucres dont j'ai établi l'action, soit

qu'ils aient à titrer d'autres sucres; dans ce cas, il leur sera facile de déterminer, par le même procédé, le pouvoir réducteur de ces sucres sur le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré.

Vu et approuvé :
Nancy, le 20 décembre 1919.
Le Directeur de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Nancy,
L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer,
Nancy, le 22 décembre 1919.
Le Recteur de l'Académie :
Ch. ADAM,
Membre de l'Institut.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Avant-propos 1
Introduction 3

CHAPITRE PREMIER

Exposé et critique du dosage des sucres réducteurs par le procédé Causse-Bonnans 5

CHAPITRE II

Causes d'erreurs dans les dosages des sucres réducteurs par les liqueurs cupro-alcalines ferrocyanurées 12
Alcalinité du réactif 13
Quantité de ferrocyanure 14
Durée du dosage 15
Ebullition 17

CHAPITRE III

Modification du procédé Causse-Bonnans 19
Appareils 19
Réactifs 20
Technique 22
Calcul 28

CHAPITRE IV

Action de quelques sucres sur le réactif cupro-alcalin-ferrocyanuré 34
Sucre interverti 34
Lévulose 36
Lactose 37
Maltose 42

CHAPITRE V

Applications du procédé Causse-Bonnans modifié 43
Application à l'urine 45
Application aux laits 49

Conclusion 57